

7

# FORTSCHRITTE DER MINERALOGIE

Herausgegeben  
von der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft  
unter der Redaktion von  
**Dr. W. Kleber**

Professor an der Humboldt-Universität Berlin

**35. Band**  
(Jahrgang 1957)  
**Heft 2**

Mit 14 Abbildungen und 4 Tabellen im Text



STUTTGART 1958

**E. SCHWEIZERBART'SCHE VERLAGSBUCHHANDLUNG**  
(NÄGELE u. OBERMILLER)

Fortschr. Min.	35	2	I—VI, 121—211	Stuttgart, Januar 1958
----------------	----	---	---------------	------------------------

---

Die „Fortschritte der Mineralogie“ werden von der „Deutschen Mineralogischen Gesellschaft (e. V.)“ herausgegeben, deren Zweck es ist, Mineralogie, Kristallographie, Kristallochemie, Kristallphysik, Petrographie, Lagerstättenkunde und Geochemie in Lehre und Forschung zu fördern und die persönlichen und wissenschaftlichen Beziehungen der Mitglieder zueinander zu pflegen. Innerhalb der DMG besteht eine besondere „Sektion für Kristallkunde“. Mitglieder der DMG können alle Personen werden, die sich mit Mineralogie, Lagerstättenkunde und Geochemie oder verwandten Gebieten beschäftigen. Jedes Mitglied kann sich für Zugehörigkeit zur Sektion für Kristallkunde entscheiden.

Der Mitgliedsbeitrag, für den jeweils ein Jahresband der „Fortschritte“ geliefert wird, ist für das Geschäftsjahr 1958 auf DM 15.— (für Studenten auf DM 7.50) festgesetzt worden. DMG-Mitglieder, die auch der Sektion für Kristallkunde angehören, zahlen einen zusätzlichen Beitrag von DM 3.— (Studenten DM 1.50). — Nur-Mitglieder der Sektion für Kristallkunde (Jahresbeitrag DM 3.—, für Studenten DM 1.50) erhalten die „Fortschritte“ nicht.

Konten der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft e. V., Sitz Bonn:

Postscheckkonto Nr. 4081 Stuttgart

Bankkonto Nr. 16 400 bei der Deutschen Bank, Filiale Stuttgart

Für Mitglieder in der DDR (DM der Deutschen Notenbank)

Konto Nr. 943 413 bei der Deutschen Notenbank, Jena.

---

Es ist beabsichtigt, die vergriffenen Bände 24 und 25 der Fortschritte für Mineralogie neu zu drucken, vorausgesetzt, daß genügend Bestellungen eingehen. Interessenten werden gebeten, Bestellungen direkt an Herrn Prof. Dr. F. Heide, Jena, Mineralogisches Institut der Universität, zu richten.

---

# FORTSCHRITTE DER MINERALOGIE

Herausgegeben  
von der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft  
unter der Redaktion von

**Dr. W. Kleber**

Professor an der Humboldt-Universität Berlin

35. Band  
(Jahrgang 1957)

Mit Tafel 1—6, 32 Abbildungen und 13 Tabellen im Text



STUTTGART 1958

---

E. SCHWEIZERBART'SCHE VERLAGSBUCHHANDLUNG  
(NÄGELE u. OBERMILLER)



---

Alle Rechte vorbehalten

---

Printed in Germany

Jegliche Vervielfältigung einschließlich photomechanischer Wiedergabe  
der in dem Heft enthaltenen Beiträge nur mit ausdrücklicher Genehmigung  
durch den Verlag

Bd. 35, Heft 1 (S. I—III, 1—120, *I—16*) ausgegeben im August 1957

Bd. 35, Heft 2 (S. I—VI, 121—211) ausgegeben im Januar 1958

Druck von Ernst Klett, Stuttgart

# Inhaltsverzeichnis

Bericht über die 34. Jahrestagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft vom 17.—22. September 1956 in Marburg . . . . .	Seite 1
---	------------

## Referate und Diskussionsbemerkungen

K. SPANGENBERG: Neue Messungen physikalischer Konstanten der Alkalihalo- genide vom NaCl-Typ . . . . .	4
S. HAUSSÜHL: Verbesserung dynamischer Verfahren zur Messung elastischer Konstanten von Kristallen . . . . .	4
H. NEELS: Keimbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeiten in wäßrigen Ka- liumsulfat- und Kaliumchloridlösungen. Übersättigung und Kristallform . . . . .	7
F. HENKEL: Zur Theorie des Kristallisationsdrucks . . . . .	8
H. J. MEYER: Die Aufdampfung von radioaktiv indiziertem Natriumjodid auf Alkalihalogenuid-Spaltflächen und sein molekulares Verhalten . . . . .	11
E. SEELIGER: Neue Beispiele von regelmäßigen Verwachsungen an Mineralien . . . . .	12
J. v. VULTÉE: Orientierte Aufwachsungen von Bleiglanz und Kupferkies auf Magnetkies von der Trepça . . . . .	12
S. RÖSCH: Messungen am grünen Diamanten von Dresden . . . . .	13
E. KORDES: Die Dispersion der Lichtbrechung . . . . .	13
R. SCHLÄFER: Neuentwickelte homogene und verlaufende Interferenzmono- chromatfilter . . . . .	14
H. PILLER: Bemerkungen über den Einfluß der Segmentgröße und Präparatdicke auf die Genauigkeit bei der Messung von Neigungswinkeln . . . . .	17
J. R. GOLDSMITH und F. LAVES: Über die Mischkristallreihe Mikroklin-Albit . . . . .	18
O. W. FLÖRKE: Neuere Auffassungen über die kristallinen Kieselsäurephasen . . . . .	18
OTTO BRAITSCH: Röntgenographische und optische Untersuchungen an fasrigen SiO <sub>2</sub> -Varietäten . . . . .	22
G. FRENZEL: Deszendente Umbildungsstrukturen von Magnetkies . . . . .	23
H. SAALFELD: Zur Entwässerung des Hydrargillits . . . . .	25
FRIEDRICH LIPPMANN: Die Tonminerale des Göttinger Röt . . . . .	28
H. G. F. WINKLER: Experimentelle Metamorphose von Tonen . . . . .	30
D. JUNG: Beobachtungen an der Mesostasis tholeyitischer Gesteine . . . . .	33
FR. HEGEMANN: Über die „alpine Metallogenese“ . . . . .	34
E. HELLNER und R. EULER: Zur Entstehung metatektischer Gesteine . . . . .	35
K. SPANGENBERG: Beiträge zur Kenntnis der hydrothermalen Erhärtung von technischen kalk- und zementgebundenen Massen . . . . .	36
J. LIETZ, nach Untersuchungen mit W. MÜNCHBERG: Über Symmetrie und Pleochroismus von Amethyst . . . . .	36
H. VON PLATEN: Plastizitätsmessungen an Tonmineralen verschiedener Korn- größenfraktionen . . . . .	37
ISA KUBACH: Klassifikation der Mineralien für die automatische Dokumentation . . . . .	38
W. NOWACKI und G. BERGERHOFF: Kristallstrukturelle Untersuchungen an Sili- katen (Beryll, Bazzit und Faujasit) . . . . .	43
A. PREISINGER: Über die Struktur der Uranglimmer . . . . .	44
L. MERKER und H. WONDRAUSCHEK: Über Verbindungen mit einer apatitartigen Struktur . . . . .	45



	Seite
G. KUNZE: Die gewellte Struktur des Antigorits . . . . .	46
K. DORNBERGER-SCHIFF: Neuere Erkenntnisse über Strukturen mit eindimensionalen Lagefehlordnung . . . . .	48
— Bestimmung des Raumgruppoids an den Beispielen des KURROL'schen Salzes ( $\text{NaPO}_3$ ) <sub>x</sub> und des Purpurogallins ( $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_5$ ) . . . . .	49
E. HÖHNE: Die Kristallstruktur des Betehtinitis $\text{PbCu}_{10}\text{Fe}_{7-8}$ . . . . .	50
E. HELLNER: Zur Struktur des Freieslebenits und über ein Bauprinzip sulfidischer Erze . . . . .	50
W. NOWACKI, H. BÜRKL, G. F. BONSMÄ und H. JAGGI: Spezielle Methoden der Strukturbestimmung am Beispiel organischer Verbindungen . . . . .	51
W. NOWACKI und J. N. SILVERMAN: Die Kristallstruktur von basischem Zinkchlorid II . . . . .	53
E. HELLNER: Fehlerdiskussion bei der Berechnung von Struktur Faktoren mit Hilfe von Drehtransformatoren . . . . .	53
B. BREHLER: Über einfache Hilfsgeräte zur Verminderung der statistischen Fehler bei Zählrohrgoniometermessungen . . . . .	54
G. LEINWEBER und E. HELLNER: Zählrohrgoniometermessungen an Pulverpräparaten mit Hilfe von kristallreflektierter monochromatischer Strahlung . . . . .	54
H. URBAN und G. PFEFFERKORN: Elektronenmikroskopische Mineraluntersuchungen an Mikrotomschnitten . . . . .	55
FR. HEGEMANN: Methodische Untersuchungen zur quantitativen spektrochemischen Mineralanalyse . . . . .	56
F. ROST: Metamorphe Phasen in der Münchberger Gneismasse . . . . .	59

### Exkursionsberichte

ROBERT KÜHN: Führung durch das Kalibergwerk NeuhoF-Ellers, obere Sohle, nebst einigen Beiträgen zur Petrographie des Werra-Fulda-Kalireviers . . . . .	60
H. ROTH: Befahrung des Kalisalzbergwerkes „Wintershall“ der Gewerkschaft Wintershall in Heringen/Werra . . . . .	82
E. LEHMANN: Exkursion zum Studium des Weilburgits im Lahngebiet (21. September 1956) . . . . .	89
Exkursion im südwestlichen Westerwald	
WILHELM AHRENS: I. Überblick über den Aufbau des Westerwälder Tertiärs, mit besonderer Berücksichtigung der stratigraphischen Stellung der vulkanischen Gesteine . . . . .	109
H. G. F. WINKLER: II. Foidführender Andesin-Trachyt von Moschheim . . . . .	116
B. BREHLER: III. Die Tonvorkommen bei Staudt und Ruppach/Westerwald (Gruben der Fa. Marx) . . . . .	118
Bericht über die 4. Diskussionstagung der Sektion für Kristallkunde der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft am 25. und 26. April in Darmstadt . . . . .	121

### Hauptreferate

A. SEEGER: Fehlstellen in Kristallen und ihr Einfluß auf die Kristalleigenschaften . . . . .	122
K. HAUFFE: Fehlordnungserscheinungen im Innern und an der Oberfläche von Ionen- und Valenzkristallen . . . . .	125
G. E. R. SCHULZE: Erforschung der Orientierung magnetischer Atommomente in Kristallen mittels Neutroneninterferenzen . . . . .	135

## Referate

	Seite
A. NEUHAUS: Partiell-isomorphe Mischbarkeit, insbesondere am Beispiel der Mischpartner $\text{NaF}$ — $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ . . . . .	151
H. v. PHILIPSBORN: Der Biokristall . . . . .	154
K. DORNBERGER-SCHIFF: Zur Beschreibung der Symmetrie von Order-Disorder-Strukturen durch Gruppoide . . . . .	155
J. ZEMANN: Bestimmung der Kristallstruktur von Langbeinit nach der Methode des isomorphen Ersatzes . . . . .	155
H. BETHGE: Über einige Beobachtungen zur Mikrostruktur von Steinsalzspaltflächen . . . . .	156
W. HOPPE: Molekülstruktur und thermische Unordnung in Kristallen . . . .	157
B. ECKSTEIN: Optische Bestimmung der Fehlorderungsenergie in Quarz . . . .	157
H. PEIBST: Vergleichende elektrische und optische Messungen an natürlichen $\text{CaF}_2$ -Kristallen . . . . .	158
G. KUNZE: Innere Gestaltanalyse . . . . .	159

## Abhandlungen

B. ECKSTEIN: Zu einigen Problemen der Fehlordnung in Kristallen . . . . .	162
P. PAULITSCH: Fortschritte in der Gefügekunde. Anwendung und Methode . .	184

## Anhang

Mitgliederverzeichnis der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft: Stand vom 15. April 1957 . . . . .	1—16
--	------

---



## Namensverzeichnis

der Autoren und Diskussionsredner (veröffentlichte Diskussionsbemerkung)

Ahrens . . . . .	109	Lietz . . . . .	36, 37
Bergerhoff . . . . .	43	Lippmann . . . . .	11, 28
Bethge . . . . .	156	Matthes . . . . .	32, 48, 59
Bonsma . . . . .	51	Mehnert . . . . .	31, 36
Braitsch . . . . .	17, 22, 23	Merker . . . . .	45
Brehler . . . . .	10, 54, 118	Meyer . . . . .	11
Bürki . . . . .	51	Münchberg . . . . .	36
Correns . . . . .	10	Neels . . . . .	7, 8
Dornberger-Schiff . . . . .	44, 48, 49, 50, 155	Neuhaus . . . . .	8, 151
Eckstein . . . . .	157, 162	Nielsen . . . . .	55
Engelhardt . . . . .	32, 37	Nitschmann . . . . .	6
Ernst . . . . .	13, 32	Noll . . . . .	22, 23, 27, 36, 48
Euler . . . . .	35	Nowacki . . . . .	43, 50, 51, 53
Ficke . . . . .	34	Paulitsch . . . . .	184
Flörke . . . . .	18, 22	Peibst . . . . .	158
Frenzel . . . . .	23	Pfefferkorn . . . . .	55
Goldsmith . . . . .	18	Philipsborn . . . . .	154
Hahn-Weinheimer . . . . .	59	Piller . . . . .	17
Hauffe . . . . .	125	Platen . . . . .	37
Hausstuhl . . . . .	4, 6, 7	Preisinger . . . . .	44
Hegemann . . . . .	25, 34, 36, 56, 59	Rösch . . . . .	13, 36, 43
Heide . . . . .	34	Rost . . . . .	59
Hellner . . . . .	35, 36, 50, 53, 54	Roth . . . . .	82
Henkel . . . . .	8	Saalfeld . . . . .	25, 37
Höhne . . . . .	44, 50, 53	Schläfer . . . . .	14
Hoppe . . . . .	49, 157	Schulze . . . . .	135
Jaggi . . . . .	51	Seeger . . . . .	122
Jagodzinski . . . . .	49	Seeliger . . . . .	12
Jung . . . . .	33	Seifert . . . . .	7, 12, 33
Kleber . . . . .	46	Silverman . . . . .	53
Kordes . . . . .	13, 22, 46	Spangenberg . . . . .	4, 27, 36
Kubach . . . . .	38	Urban . . . . .	43, 55
Kühn . . . . .	60	Vultée . . . . .	12
Kunze . . . . .	46, 48, 159	Winkler . . . . .	30, 32, 33, 116
Laves . . . . .	8, 18, 23	Wondratschek . . . . .	45, 46
Lehmann . . . . .	89	Zemann . . . . .	155
Leineweber . . . . .	54		



Fortsschr. Min.	35	2	121	Stuttgart, Januar 1958
-----------------	----	---	-----	------------------------

## B e r i c h t

### über die 4. Diskussionstagung der Sektion für Kristallkunde der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft am 25. und 26. April 1957 in Darmstadt

Leitung und Geschäftsführung der Tagung lagen in den Händen von Herrn Prof. Dr. H. WITTE, Darmstadt. Die wissenschaftlichen Vorträge standen unter dem Thema „Kristallbaufehler und Kristalleigenschaften“.

Bei der am 26. 4. 57 durchgeführten Mitgliederversammlung der Sektion für Kristallkunde der DMG wurde als neuer Sektionsleiter Herr Prof. Dr. H. JAGODZINSKI, Würzburg, und als Stellvertreter des Sektionsleiters Herr Prof. Dr. H. WITTE, Darmstadt, gewählt.

Die Wahl einer Kommission zur Ausarbeitung einer Geschäftsordnung für die Sektion für Kristallkunde ergab folgende Zusammensetzung:

Prof. LAVES, Zürich, als Vorsitzender der DMG,  
 Prof. JAGODZINSKI, Würzburg, als Sektionsleiter,  
 Prof. WITTE, Darmstadt, als Stellvertreter des Sektionsleiters,  
 Prof. ERNST, Erlangen,  
 Prof. MENZER, München,  
 Prof. RAETHER, Hamburg,  
 Prof. SCHULZE, Dresden.

---

## Hauptreferate

(Nur ein Teil der Hauptvorträge konnte in diesem Heft aufgenommen werden. Es ist beabsichtigt, die übrigen Vorträge nach Eingang der Manuskripte zu veröffentlichen.)

### Fehlstellen in Kristallen und ihr Einfluß auf die Kristalleigenschaften

Von A. SEEGER, Stuttgart

I. Die Notwendigkeit für die Betrachtung von Fehlstellen in Kristallen. Die Erforschung der Fehlstellen in Kristallen steht heute im Mittelpunkt des Interesses, da viele der technisch und wissenschaftlich interessantesten Kristalleigenschaften auf Grund der klassischen Vorstellung des vollkommen regelmäßigen und idealen Kristallbaus nicht verstanden werden können. Einige Beispiele für Kristalleigenschaften, die nur durch die Mitwirkung von Fehlstellen befriedigend verstanden werden können, sind:

1. *Die elektrolytische Elektrizitätsleitung in Ionenkristallen.* Man hat früher geglaubt, daß diese durch eine starre Verschiebung der mit Ionen besetzten Gittergeraden zustande komme. Frenkel hat jedoch 1926 darauf hingewiesen, daß man immer eine gewisse Konzentration  $c$  von Ionen (bzw. Atomen) hat, die sich auf Zwischengitterplätze begeben haben und leere Gitterplätze, sog. Leerstellen oder Gitterlücken, zurückgelassen haben. Die für die Bildung einer solchen Frenkel-Fehlstelle (Zwischengitteratom bzw. Zwischengitterion plus davon räumlich getrennter Gitterlücke) aufzuwendende Energie  $W_p$  wird in der Bilanz der freien Energie kompensiert durch die „Mischungsentropie“ der Fehlstellen, wodurch sich als Gleichgewichtskonzentration der Fehlstellenpaare  $c = A \exp \left( -\frac{W_p}{2 kT} \right)$  ergibt ( $k$  Boltzmannsche Konstante,  $T$  absolute Temperatur,  $A$  ein Zahlenfaktor der Größenordnung eins). Die Wanderung der genannten Fehlstellen gestattet den elektrolytischen Elektrizitätstransport.

2. *Die Selbstdiffusion in Kristallen, insbesondere Metallen und Legierungen.* Die Selbstdiffusion könnte zwar im Prinzip durch einen Platzwechsel benachbarter Atome stattfinden. In vielen Fällen gibt es jedoch experimentelle Hinweise darauf, daß die Bewegung der Gitterbausteine durch den Kristall hindurch unter Mitwirkung von Fehlstellen, insbesondere den im thermodynamischen Gleichgewicht vorhandenen Gitterlücken (Schottky-Fehlordnung), zustande kommt. Z. B. zeigt der Kirkendall-Effekt an Legierungen (verschiedene Diffusionsgeschwindigkeiten von A- und B-Atomen), daß die



Atome nicht einfach ihre Plätze wechseln (dies würde einen bestimmten Zusammenhang zwischen den A- und B-Diffusionskonstanten bedeuten), sondern daß bei der Selbstdiffusion noch ein dritter Partner, z. B. die Schottky-Fehlordnung, beteiligt ist.

3. *Die Kristallplastizität.* Die plastische Verformung der Kristalle wird häufig mit dem bekannten Holzscheibenmodell von MARK, POLANYI und SCHMID veranschaulicht, wonach sich aneinandergrenzende Kristallteile auf Gleitebenen in bestimmten Gleitrichtungen gegeneinander bleibend verschieben. Diese Verschiebung kann nicht in einer ganzen Gleitebene gleichzeitig („homogen“) erfolgen, da dafür eine kritische Schubspannung von der Größenordnung  $G/10$  ( $G$  = Schubmodul) erforderlich wäre. In Wirklichkeit beträgt die kritische Schubspannung bei einer ganzen Reihe von Metallen nur  $10^{-5} G$  bis  $10^{-4} G$ . Dies kann nur dadurch gedeutet werden, daß sich die Gleitung allmählich („inhomogen“) über die Gleitebenen ausbreitet. Die dabei auftretenden Grenzlinien zwischen abgegitterten und noch nicht abgegitterten Bereichen der Gleitebenen sind per definitionem Versetzungen.

II. Einteilung der Gitterfehler. Die vorstehenden Beispiele zeigen, daß man zur Deutung der verschiedenen Phänomene verschiedene Arten von Fehlstellen betrachten muß. Trotz der Vielfalt der phänomenologischen Erscheinungen kommt man mit wenigen Grundtypen der Fehlstellen aus, die sich nach geometrischen Gesichtspunkten wie folgt katalogisieren lassen:

1. *Nulldimensionale Fehlstellen* (können vollständig von einer Kugel mit atomaren Abmessungen eingeschlossen werden): Gitterlücken, Zwischengitteratome, Atome und Ionen auf falschen Gitterplätzen (bei Verbindungen).

2. *Eindimensionale Fehlstellen* (können durch eine schlauchförmige Fläche umschlossen werden): Versetzungen mit ihren Unterteilungen in Stufen- und Schraubenversetzungen usw. Versetzungen können nicht im Kristallinnern enden, sondern müssen in sich zurücklaufen oder an der Kristalloberfläche enden (im Gegensatz zu einer Reihe von aneinandergelagerten Leerstellen o. ä., von der sie klar zu unterscheiden sind).

3. *Zweidimensionale Fehlstellen:* Korngrenzen, Zwillingsgrenzen, Stapelfehler, Grenzflächen zwischen den Domänen ferngeordneter Legierungen.

III. Zusammenhänge zwischen den einzelnen Fehlstellenarten. Thermodynamisches Gleichgewicht und Nichtgleichgewicht. Leerstellen und Zwischengitteratome können in meßbarer Konzentration im thermodynamischen Gleichgewicht vorhanden sein. Durch plastische Verformung (d. h. durch die Bewegung von Versetzungen), durch Abschrecken, Bestrahlen und Aufdampfen bei tiefen Temperaturen können sie auch in größeren als Gleichgewichtskonzentrationen erzeugt werden. Zur Einstellung des Gleichgewichts brauchen die Leerstellen und Zwischengitteratome nicht an die Kristalloberfläche oder an Korngrenzen zu diffundieren. Sie können sich vielmehr an die im Kristallinnern verhältnismäßig zahlreichen (im Abstand von etwa  $10^{-4}$  cm voneinander) vorhandenen Versetzungen



anbauen. Die Einbau- bzw. Ablösearbeit an einem sog. Sprung einer Versetzungslinie ist gleich derjenigen an der sog. Halbkristallage an der Kristalloberfläche.

Im Gegensatz zu den atomaren Fehlstellen sind Versetzungen praktisch nie im thermodynamischen Gleichgewicht vorhanden; ihre Linienenergie ist viel zu groß, um durch die verhältnismäßig kleine Entropiezunahme kompensiert zu werden. Versetzungen entstehen als Folge der Nichtgleichgewichtsvorgänge beim Kristallwachstum. Die starken Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht machen die Theorie der plastischen Verformung und anderer unter wesentlicher Mitwirkung von Versetzungen ablaufender Vorgänge komplizierter als etwa diejenige der Selbstdiffusion.

Es besteht ein Zusammenhang zwischen Versetzungen und Korngrenzen: Geeignet angeordnete Versetzungen bilden Kleinwinkelkorngrenzen, was durch Versuche an Germanium quantitativ bestätigt werden konnte (Vogel und Mitarbeiter). Stapelfehler treten bandförmig im Innern von sog. aufgespaltenen Versetzungen des kubisch-flächenzentrierten Gitters und der hexagonalen Kugelpackung auf.

IV. Einige moderne Fragen. Für das quantitative Studium der Gitterfehlstellen spielt die Messung der Kristalldichte eine wichtige Rolle. Bei der Schaffung einer Leerstelle (die Gesamtzahl der Atome im Kristall bleibe dabei erhalten) wird das Kristallvolumen um etwa ein Atomvolumen vergrößert. Beim Einbau eines Atoms auf einem Zwischengitterplatz wird zunächst das Kristallvolumen entsprechend vermindert, doch wird dieser Effekt ganz oder teilweise dadurch kompensiert, daß das Zwischengitteratom die benachbarten und alle übrigen Atome von sich wegschiebt.

Versetzungen geben nach der linearen Elastizitätstheorie Dilatationen und Kompressionen gleicher Größe, so daß kein resultierender Einfluß auf die Kristalldichte bleibt. Dies ist ein Spezialfall des Colonnettischen Theorems über Eigenspannungen. Zieht man die Abweichungen vom Hookeschen Gesetz mit in Betracht, so treten zu den obigen Effekten Dilatationen hinzu, die über eine ziemlich weite Umgebung der Versetzungen verteilt sind und zu einer Verminderung der Kristalldichte sowie zu einer Vergrößerung der röntgenographisch bestimmten Gitterkonstanten Anlaß geben. Die mit dem Verschwinden der Versetzungen bei der Rekristallisation verbundene Verminderung der mittleren Gitterkonstanten ist röntgenographisch beobachtet worden. Die erwähnten „nichtlinearen“ Dilatationen ergeben eine Kleinwinkelstreuung, welche bei der Extrapolation auf den Streuwinkel Null nicht auf Null absinkt. Dies ist im Einklang mit den Beobachtungen an kaltverformten Metallen.

Bei den Metallen sind die lokalen Dichteänderungen auch für den elektrischen Widerstand von Bedeutung. Wegen der Volumabhängigkeit der Fermienergie suchen sich die Leitungselektronen an den Stellen geringster Kristalldichte anzusammeln. Dies führt zu elektrischen Aufladungen (Leerstellen und Versetzungslinien sind z. B. negativ aufgeladen) und damit zu einer Streuung der Leitungselektronen an Fehlstellen.

Fortschr. Min.	35	2	125-134	Stuttgart, Januar 1958
----------------	----	---	---------	------------------------

## Fehlordnungserscheinungen im Innern und an der Oberfläche von Ionen- und Valenzkristallen

Von K. HAUFFE, Frankfurt (Main)

Mit 3 Abbildungen im Text

### 1. Über die Anwendung fehlgeordneter Kristalle

Wie wir heute anhand einer umfangreichen Literatur wissen, sind alle Ionen- und Valenzkristalle in einem mehr oder minder hohen Grade fehlgeordnet. Hierbei haben wir 3 Grundtypen fehlgeordneter Kristalle zu unterscheiden. Es gibt Kristalle, die eine überwiegende Ionenfehlordnung und solche, die eine überwiegende Elektronenfehlordnung zeigen. Diese Kristalle sind im allgemeinen stöchiometrisch aufgebaut und zählen unter die Gruppe der Halbleiter mit Eigenfehlordnung. In die dritte Gruppe der Kristalle, die durch einen nichtstöchiometrischen Aufbau gekennzeichnet sind und in denen die Ionen- und Elektronenfehlordnungsstellen in äquivalenten Mengen auftreten, fallen die meisten anorganischen Verbindungen (Oxyde, Sulfide usw.). Aufgrund dieser Fehlordnungserscheinungen gibt es ionenleitende und elektronenleitende Kristalle. Während die ionenleitenden Kristalle nur eine begrenzte Anwendungsmöglichkeit, z. B. als feste Elektrolyte elektrochemischer Ketten, zeigen, sind die elektronenleitenden Kristalle von hervorragender technischer Bedeutung. So spielen die Oxyde, Spinelle und Perowskite eine Rolle als Schaltwiderstände bei niedrigen und höheren Temperaturen. Ferner werden sie aufgrund ihrer relativ hohen Thermospannungen in geeigneter Kombination als Temperaturfühler verwandt. Auch für den Bau von Thermokraftgeneratoren sind sie von Interesse. Die Sulfide und Selenide wiederum erscheinen für den Bau von Photozellen besonders geeignet. Die Richtungsabhängigkeit des Elektronenstromes durch eine Phasengrenze zweier Halbleiter bzw. eines Halbleiters und Metalls nutzt man aus, um Wechselströme in Gleichstrom zu verwandeln. Hier haben sich besonders die Kombinationen Metall/Germanium bzw. Metall Silizium und Cd/CdSe/Se bewährt, die in der Technik die bisher üblichen Hg-Dampfgleichrichter weitgehend verdrängt haben. Als besondere technische Errungenschaft darf die energieverstärkende Wirkung von Germanium und 3-5-Metallkombinationen, wie z. B. InSb, GaAs, nicht unerwähnt bleiben.

Abgesehen von der unmittelbaren technischen Anwendung der Elektronenfehlordnung in solchen Kristallen ermöglicht die Kenntnis der Fehlordnungserscheinungen in Ionen- und Valenzkristallen einen ersten Einblick in den Mechanismus der Metalloxydation und der Passivitätsercheinungen.

Unter Einbeziehung der Besonderheiten der Fehlordnung im Kristall in der Nähe der Phasengrenze (Raumladungs-Randschichten) gelang es in jüngster Zeit, den Mechanismus der Chemisorption von Gasen an Oxyden und Sulfiden aufzuklären, auf die Bedeutung des Elektronenaustauschs während der Katalyse hinzuweisen und auch die ersten quantitativen Zusammenhänge aufzuzeigen.

Aufgrund dieses Sachverhalts und der immer größer werdenden technischen Anwendung dieser Fehlordnungsphänomene erscheint ein Situationsbericht über den gegenwärtigen Stand der Kenntnisse auf einigen dem Verfasser naheliegenden Teilgebieten der Halbleiterforschung vielleicht nicht uninteressant. Da durch Herrn Stöckmann bereits ein großes und wichtiges Gebiet der Elektronenenergetik in Halbleitern im Vortrag behandelt wurde, sollen im folgenden zunächst nur einige besonders den Chemiker und Kristallographen interessierende Probleme aus der Halbleitertheorie erwähnt werden. Die Fehlordnungsgleichgewichte lassen sich unter Zuhilfenahme der chemischen Thermodynamik berechnen und mit den aus dem Bändermodell folgenden Ergebnissen vergleichen.

## 2. Fehlordnungserscheinungen ohne Randschichten

Wir betrachten zunächst das Gleichgewicht der Fehlordnungsstellen des raumladungsfreien Kristallinnern mit dem Gesamtkristall. Zu seiner Behandlung lassen sich die Gesetzmäßigkeiten der elektrochemischen ( $\eta$ ) bzw. chemischen ( $\mu$ ) Thermodynamik benutzen. Auf statistisch-thermodynamischer Basis wurden von WAGNER und SCHOTTKY (1) die Zusammenhänge zwischen Fehlordnungsgrad, Fehlordnungsmodell und den thermodynamischen Größen erbracht. In diese Überlegungen lassen sich auch Elektronenvorgänge einbeziehen, wie insbesondere zahlreiche Arbeiten von WAGNER, HAUFFE und Mitarbeitern (2) gezeigt haben. Zur Beschreibung der Elektronenfehlordnung und der elektronischen Reaktionen zwischen Kristallen und einer Nachbaphase, die wir weiter unten etwas ausführlicher behandeln wollen, werden Bändermodelle herangezogen und das dort auftretende Fermipotential in adäquater Weise durch das elektrochemische Potential der Elektronenfehlordnungsstellen im Sinne eines korpuskular-chemischen Behandlungsschemas dargestellt.

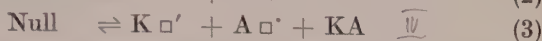
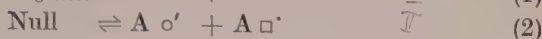
### 2a. Ionenfehlordnung in Ionenkristallen

In stöchiometrisch zusammengesetzten Ionenkristallen können nach SCHOTTKY (3) die vier folgenden Fehlordnungsgrenztypen auftreten:

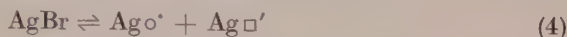
- Grenztypus I: Kationen auf Zwischengitterplätzen und Leerstellen im Kationenteilgitter (Frenkel-Typ).
- Grenztypus II: Anionen auf Zwischengitterplätzen und Leerstellen im Anionenteilgitter (Anti-Frenkel-Typ).
- Grenztypus III: Kationen und Anionen auf Zwischengitterplätzen (Anti-Schottky-Typ)
- Grenztypus IV: Leerstellen im Kationen- und Anionenteilgitter (Schottky-Typ).



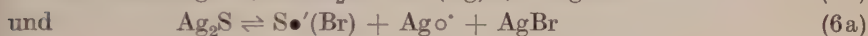
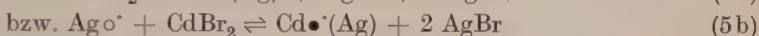
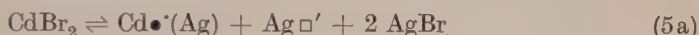
Unter Zugrundelegung der vier Fehlordnungstypen können wir in einem 1-1-wertigen Ionenkristall  $K^+A^-$  die möglichen unabhängigen Fehlordnungsgleichgewichte hinschreiben:



Ein typisches Beispiel eines Ionenkristalls mit Frenkel-Fehlordnung gemäß Fehlordnungsgleichgewicht (1) ist AgBr:



Diese Eigenfehlordnung liefert ähnlich wie die Eigendissoziation des Wassers eine gleich große Zahl von Ag-Ionen auf Zwischengitterplätzen  $Ag \circ'$  mit einer positiven Überschußladung und von Ag-Ionenleerstellen  $Ag \square'$  mit einer negativen Überschußladung. Baut man nun anderswertige Fremdionen in das AgBr-Gitter, z. B. durch Mischkristallbildung mit  $CdBr_2$  oder  $Ag_2S$  ein, so müssen aus Gründen der Elektroneutralität, die eine gleich große Zahl an positiven und negativen Überschußladungen im Gitter fordert, sich die Fehlordnungskonzentrationen ändern, wie man aus den zwei Einbaugleichungen erkennt:



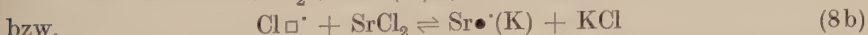
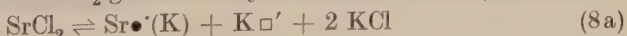
Hier bedeutet der schwarze Kreis, daß ein Ag- bzw. Br-Ion von seinem Gitterplatz durch ein Fremdion verdrängt ist. Wie man aus den Gl. (5) und (6) erkennt, verursacht ein Einbau von  $CdBr_2$  eine Erhöhung der Leerstellen und eine Erniedrigung der Ag-Ionen auf Zwischengitterplätzen und ein Einbau von  $Ag_2S$  eine gegenläufige Verschiebung der Fehlordnungskonzentrationen.

Dieser Sachverhalt konnte experimentell durch WAGNER (4) und TELTOW (5) quantitativ belegt werden. Ein geringer prozentualer Anteil von SCHOTTKY-Fehlordnung konnte ebenfalls experimentell sichergestellt werden (6).

Wie wir aus zahlreichen Arbeiten der POHL'schen Schule wissen (2), zeigen die Alkalihalogenide eine überwiegende Fehlordnung nach dem SCHOTTKY-Typ, d. h. Ausbildung einer gleich großen Zahl von Kationen- und Anionenleerstellen:



Durch Einbau von  $SrCl_2$  gemäß der symbolischen Einbaugleichung

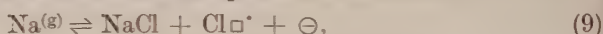


wird die Zahl der K-Ionenleerstellen erhöht und die der Cl-Ionenleerstellen erniedrigt. Dies wurde von WAGNER und HANTELMAHN (7) durch Experimente belegt.

Wie bereits erwähnt, ist hier bei höheren Temperaturen eine Elektronenfehlordnung zu vernachlässigen. Aus diesem Grunde beobachten wir auch an beiden Kristall-Vertretern beim Anlegen eines elektrischen Feldes eine Ionenleitung. Geht man jedoch mit der Temperatur bis auf 20°C herunter, so wird in einer Br<sub>2</sub>-Atmosphäre z. B. ein AgBr-Kristall ein reiner Elektronenleiter, allerdings mit einer sehr kleinen elektrischen Leitfähigkeit (8). Das gleiche kann auch für KCl zutreffen, das wegen seiner extrem kleinen Leitfähigkeit zum Isolator wird.

## 2b. Ionen- und Elektronenfehlordnung in Ionen- und Valenzkristallen

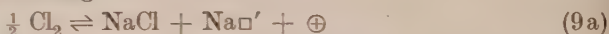
In den oben behandelten Ionenkristallen ist mit einer größeren Elektronenfehlordnung kaum zu rechnen. Erheblich anders wird jedoch die Situation, wenn man z. B. die Alkalihalogenide einer Alkalimetallampf-Atmosphäre oder einer Halogenatmosphäre aussetzt oder sie mit Röntgenlicht bestrahlt. Wie die symbolische Gleichung im Falle der Na-Dampfbehandlung eines NaCl-Kristalls bei höheren Temperaturen andeutet:



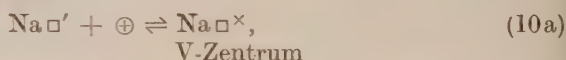
werden Cl-Ionenleerstellen  $\text{Cl}\square'$  und freie Elektronen  $\ominus$  erzeugt, die infolge Assoziation:



die durch die Blaufärbung des Kristalls erkenntlichen F-Zentren nach POHL-SCHOTTKY ergeben. Läßt man Chlor auf NaCl einwirken, so werden gemäß der Reaktionsgleichung:



Na-Ionenleerstellen  $\text{Na}\square'$  und Defektelektronen  $\oplus$  gebildet, die zu den bekannten V-Zentren assoziieren:

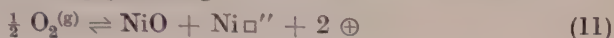


die im Gegensatz zu den F-Zentren im elektrischen Feld unbeweglich sind. Ein farbzentrenhaltiger Kristall ist also ein überwiegender Elektronenleiter geworden und auch nicht mehr stöchiometrisch aufgebaut.

Ganz allgemein können wir feststellen, daß mit zunehmender Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung der Kristalle die Elektronen- und Ionenfehlordnung mit einer immer größeren Genauigkeit äquivalent werden. Entsprechend den Möglichkeiten eines Kationen- und Anionenüberschuß bzw. -unterschluß gibt es Kristalle mit Kationenleerstellen und Defektelektronen  $\ominus$ , sogen. p-Typ-Halbleiter, und solche mit Kationen auf Zwischengitterplätzen bzw. Anionenleerstellen und einer äquivalenten Zahl von freien Elektronen  $\ominus$ , sogen. n-Typ-Halbleiter. Die durch eine gleich große Konzentration an Defektelektronen und freien Elektronen gekennzeichneten Kristalle nennt man i-Typ-Halbleiter, wie z. B. CuO.

In die Gruppe der p-Typ-Halbleiter fällt Cu<sub>2</sub>O, NiO, FeO usw., während ZnO, CdO, TiO<sub>2</sub> usw. typische n-Typ-Halbleiter sind. Es ist einleuchtend, daß eine derartige Fehlordnung zwangsläufig durch das chemische Reak-

tionsgeschehen verursacht ist. Für das System Nickeloxyd/Sauerstoff lautet die maßgebende Fehlordnungsgleichung:



mit dem Massenwirkungsansatz:

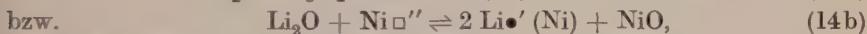
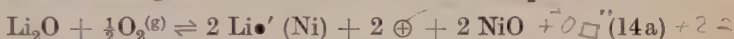
$$x_{\text{Ni}\square''} \cdot x_{\oplus}^2 = K \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (12)$$

Hieraus folgt für die Sauerstoffdruckabhängigkeit der Defektelektronen- bzw. Leerstellenkonzentration ( $x$  = Gitterkonzentration):

$$x_{\oplus} = \frac{x_2}{2} \quad x_{\oplus} = 2x_{\text{Ni}\square''} \sim p_{\text{O}_2}^{1/6} \quad (13)$$

BAUMBACH und WAGNER (9) fanden  $x_{\oplus} \sim x \sim p_{\text{O}_2}^{1/5}$ .

Aus dem Massenwirkungsansatz (12) wird verständlich, auf welche Weise man die Konzentration der Defektelektronen bzw. der Leerstellen vergrößern oder verkleinern kann. Baut man beispielsweise niederwertigere Kationen in das Kationenteilgitter, z. B.  $\text{Li}^+$  in Form von  $\text{Li}_2\text{O}$ , ein:



so wird die Konzentration der Defektelektronen erhöht und die der Leerstellen erniedrigt. Durch Einbau höherwertiger Kationen, z. B.  $\text{Cr}^{3+}$  in Form von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , erfolgt die Konzentrationsverschiebung gerade umgekehrt. Die Richtigkeit dieser Überlegungen konnte durch Leitfähigkeitsmessungen an mit  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dotierten  $\text{NiO}$  (Abb. 1) (10) und durch Messung der Oxydationsgeschwindigkeit von Ni-Cr-Legierungen und von Nickel in  $\text{Li}_2\text{O}$ -dampfhaltiger Luft bewiesen werden (Abb. 2) (11).

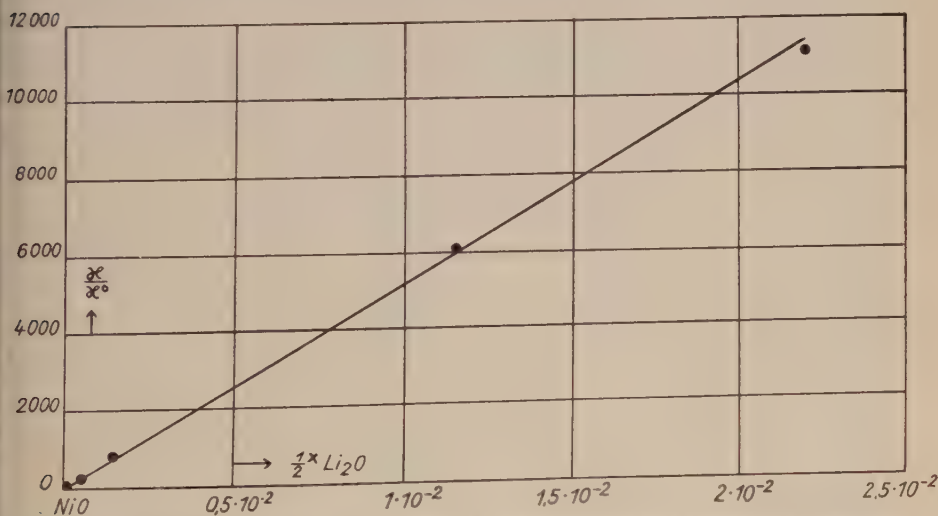


Abb. 1a. Leitfähigkeitszunahme des  $\text{NiO-Li}_2\text{O}$ -Mischoxys mit steigendem Gehalt an  $\text{Li}_2\text{O}$ , gemessen bei  $20^\circ \text{C}$  und 1 Atm Luft.



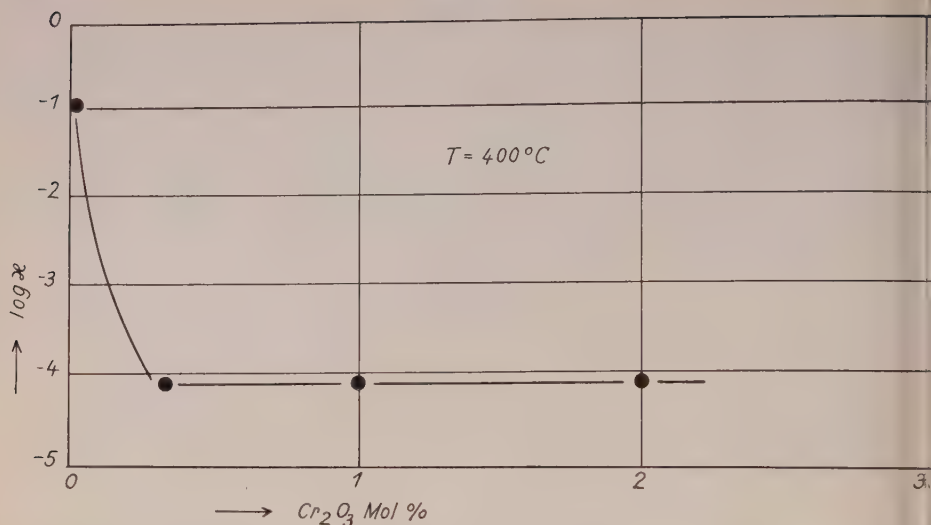


Abb. 1b. Leitfähigkeitsabnahme des NiO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mischoxyds mit steigendem Gehalt an Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, gemessen bei 400° C und 1 Atm Luft.

Wie am Beispiel des FeO gezeigt werden konnte, kann die Fehlordnung so groß werden, daß jeder zehnte Fe-Ionengitterplatz unbesetzt ist (12).

Wie die Untersuchungen ergaben, hat das TiO<sub>2</sub> die Tendenz Sauerstoff abzugeben, wodurch Sauerstoffionenleerstellen  $\text{O}\square''$  und freie Elektronen entstehen; was man in der folgenden Fehlordnungsgleichung ausdrückt



Die Änderung der Fehlordnungskonzentration durch Einbau anderswertiger Ionen ist nach dem oben Mitgeteilten evident.

### 3. Randschicht-Erscheinungen

Der bisherigen Betrachtung haben wir die Voraussetzung zugrunde gelegt, daß Kristall und Umgebung sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, das durch die Gleichheit der chemischen Potentiale der Elektronen- und Ionenfehlordnungsstellen im gesamten Kristall gekennzeichnet ist. Diese Bedingung ist im allgemeinen bei hohen Temperaturen hinreichend erfüllt. Kompliziertere Verhältnisse treten jedoch im Bereich mittlerer und niedriger Temperaturen auf. Hier kommt es häufig nur zu einem geringen Einbau bzw. Ausbau von Ionen in das Kristallgitter bzw. aus demselben. Hingegen ist die elektronische Wechselwirkung zwischen dem Kristall und der Nachbarphase genügend intensiv. Ist die Nachbarphase nun ein Gas, so tritt überwiegend nur eine Chemisorption des Gases an der Kristalloberfläche mit einer entsprechenden Veränderung der Fehlordnungsverhältnisse in einer schmalen Zone in Oberflächennähe, der sogen. Raumladungs-Randschicht, auf. In Gegenwart eines „elektronenaffinen“ Gases,

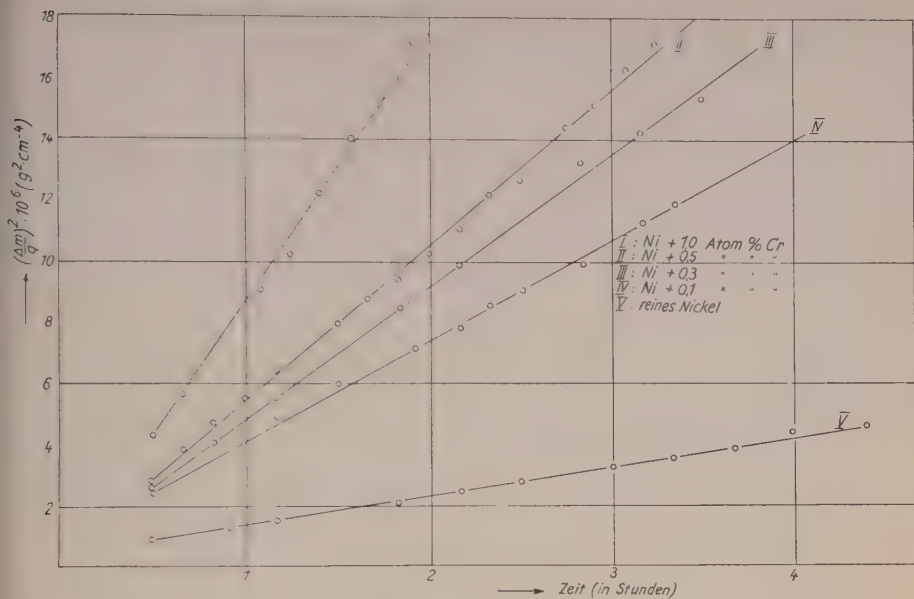


Abb. 2a. Zunahme der Oxydationsgeschwindigkeit von Nickel-Chromlegierungen mit steigendem Cr-Gehalt bei 1000° C und 1 Atm Sauerstoff.

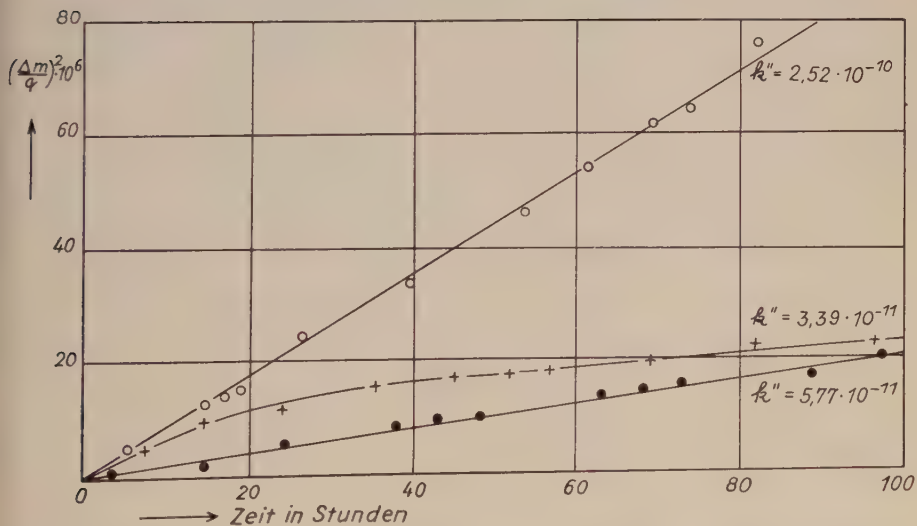


Abb. 2b. Herabsetzung der Oxydationsgeschwindigkeit von Nickel bei 1000° C in einer  $\text{Li}_2\text{O}$ -dampfhaltigen Sauerstoffatmosphäre von 760 Torr.

... ..

... .. (134)

... .. (135)

... ..

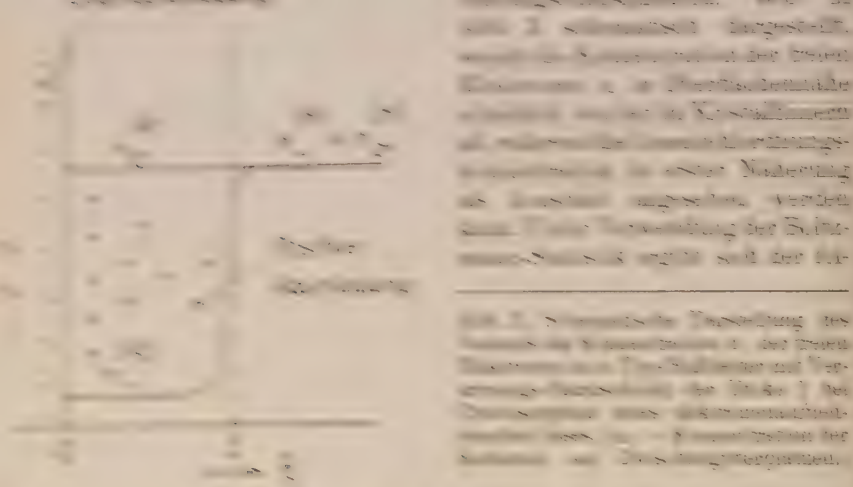
... .. (174)

... .. (175)

... ..

... ..

... ..



... ..

... ..

... ..

... .. (176)

... .. (177)

... ..

... ..

... ..



Hier bedeuten  $\varepsilon$  die Dielektrizitätskonstante der Kristalloberfläche,  $\bar{N} = \frac{kT}{e}$ ,  $n_A$  die chemisorbierte Menge an A in Mol cm<sup>2</sup>,  $p_A$  den Partialdruck des A-Gases und  $K_1$  bzw.  $K_2$  Massenwirkungskonstanten.

Derartige durch Gasatmosphären verursachte Raumladungen aufweisende Randschichten im Bereich der Kristalloberfläche lassen sich experimentell durch die Gasdruckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit und durch Bestimmung des Vorzeichens und Ausmaßes der Diffusionsspannung in der Randschicht nachweisen.

Bisher sind die in der Literatur vorhandenen Beispiele einer gasdruckabhängigen Randschichtleitfähigkeit von Halbleitern noch spärlich. Einer quantitativen Auswertung zugänglich sind u. a. die Leitfähigkeitsmessungen an Cu<sub>2</sub>O in Abhängigkeit vom H<sub>2</sub>O-Partialdruck (14) und von organischen Dämpfen [CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO] (15). Eine Auswertung der Meßergebnisse im Sinne der Randschichttheorie der Chemisorption (13) wurde von ENGELL (16) vorgeschlagen. In gleicher Weise wurden Untersuchungen über die Sauerstoffdruckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von ZnO (17, 13, 18) und von NiO (19) sowie deren Mischphasen, wie z. B. ZnO + Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, durchgeführt (20, 16) und ausgewertet. In neuerer Zeit werden von seiten der Kristallgleichrichter- und Transistorenphysiker umfangreiche Messungen über die Elektronenkinetik und -thermodynamik sowie Leitfähigkeitsmessungen an Germanium und Silizium mit und ohne Dotierungen in Abhängigkeit vom Gasdruck der den Kristall umgebenden Atmosphäre, insbesondere O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O-Dampf, durchgeführt (21, 22). Eine besonders starke Leitfähigkeitserniedrigung und damit starke Änderung der Elektronenfehlordnung im Oberflächenbereich durch Chemisorption von Sauerstoff wurde an CdS-Einkristallen bei Raumtemperatur beobachtet (23).

### Literatur

- (1) WAGNER, C. & SCHOTTKY, W.: Z. phys. Chem. (B), **11**, 163 (1930).
- (2) Vgl. z. B. HAUFFE, K.: Ergebn. exakt. Naturwiss., **25**, 193 (1951).
- (3) SCHOTTKY, W.: Z. phys. Chem. (B), **29**, 335 (1935).
- (4) KOCH, E. & WAGNER, C.: Z. phys. Chem. (B), **38**, 295 (1937).
- (5) TELTOW, J.: Ann. Physik [6], **5**, 63, 71 (1949); EBERT, J. & TELTOW, J.: Ann. Physik [6], **15**, 268 (1955).
- (6) ZIETEN, W.: Z. Physik, **145**, 125 (1956).
- (7) WAGNER, C. & HANTELMAUN, P.: J. chem. Physics, **18**, 72 (1950).
- (8) PFEIFFER, I., HAUFFE, K. & JAENICKE, W.: Z. Elektrochem., **56**, 728 (1952).
- (9) VON BAUMBACH, H. H. & WAGNER, C.: Z. phys. Chem. (B), **24**, 59 (1934).
- (10) VERWEY, E. J. W., HAAYMAN, P. W. & ROMEYNS, F. C.: Chem. Weekblad, **44**, 705 (1948). — HAUFFE, K.: Ann. Physik [6], **8**, 201 (1950).
- (11) PFEIFFER, H. & HAUFFE, K.: Z. Metallkd., **43**, 364 (1952).
- (12) HAUFFE, K. & PFEIFFER, H.: Z. Metallkd., **44**, 27 (1953).
- (13) HAUFFE, K. & ENGELL, H. J.: Z. Elektrochem., **56**, 366 (1952); **57**, 762 (1953).
- (14) BRAUER, P.: Ann. Physik [5], **25**, 609 (1936).
- (15) LJASCHENKO, W. J. & STEPKO, J. J.: Nachr. Akad. Wiss., UdSSR, phys. Ser., **16**, 274 (1952).

- (16) ENGELL, H. J.: Randschichteffekte an der Grenzfläche Halbleiter Vakuum und Halbleiter/Gasraum, in Halbleiterprobleme, Bd. 1, herausgeg. von W. SCHOTTKY, Braunschweig 1954, S. 249.
  - (17) MILLER, P. H., jr.: in Semiconducting Materials, London 1951, S. 172 ff.
  - (18) HEILAND, G.: Z. Physik, **138**, 459 (1954); **142**, 415 (1955).
  - (19) HAUFFE, K., MICUS, G. & SCHLOSSER, E. G.: Z. Elektrochem., **61**, 163 (1957).
  - (20) HAUFFE, K. & BLOCK, J.: Z. phys. Chem., **196**, 438 (1950).
  - (21) LAW, J. T. & FRANCOIS, E. E.: Ann. New York Acad. Science, **58**, 925 (1954).
  - (22) LAW, J. T.: J. phys. Chem., **59**, 67, 543 (1955).
  - (23) MUSCHEID, E.: Ann. Phys. [6], **13**, 305 (1953).
-

## Erforschung der Orientierung magnetischer Atommomente in Kristallen mittels Neutronen-Interferenzen

Von GUSTAV E. R. SCHULZE, Dresden

Mit 10 Abbildungen im Text

Wenn auf dieser Tagung über die Bedeutung von Kristallbaufehlern für die Kristalleigenschaften gesprochen wird, ist es wohl berechtigt, auch die magnetische Struktur von ferromagnetischen, antiferromagnetischen und ferrimagnetischen Kristallen in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen. Denn wenn es sich hier auch nicht um „Baufehler“ im eigentlichen Sinne handelt, so liegt doch fraglos eine Abweichung vom Aufbau gemäß der strengen Gittertheorie vor, wenn z. B. in einem ferromagnetischen Einkristall die magnetischen Atommomente sich bezirksweise in eine einzige Richtung einstellen und diese Vorzugsrichtung von Bezirk zu Bezirk wechselt.

Daher möchte ich hier über die Erforschung der magnetischen Strukturen mittels Neutroneninterferenzen berichten und meinen Vortrag so aufbauen, daß ich zunächst einige Ausführungen über die experimentellen Einrichtungen mache, sodann die physikalischen Grundlagen der Neutroneninterferenzmethoden schildere und schließlich einen Überblick über die bisher erzielten Ergebnisse gebe.

### Experimentelle Einrichtungen

Man muß es als Glücksumstand bezeichnen, daß die für Kristallstrukturuntersuchungen erforderlichen Neutronenwellenlängen von etwa  $1 \text{ \AA}$  nach der DE BROGLIE-Beziehung gerade einer Neutronenenergie entsprechen, die ungefähr im Maximum der MAXWELL-Verteilung von Neutronen bei Zimmertemperatur liegt ( $0,025 \text{ eV} \cong 1,8 \text{ \AA}$ ) (Abb. 1). Man stellt daher den benötigten Primärstrahl her, indem man aus den thermischen Neutronen eines Reaktors ein geeignetes Strahlenbündel ausblendet (SOLLER-Blende) und es mittels eines Kristallmonochromators monochromatisiert. Dabei macht es Schwierigkeiten, die erforderlichen Intensitäten zu erhalten, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht. Die Zahl der Neutronen pro

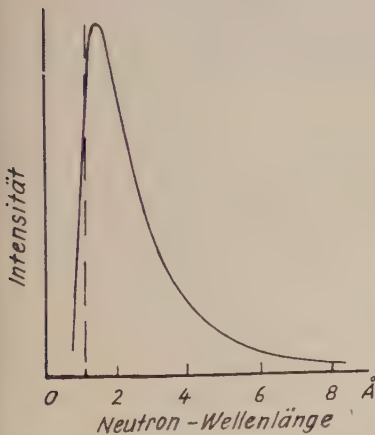


Abb. 1. Spektrum thermischer Neutronen

Flächeneinheit des Strahles war bisher etwa  $10^5$  mal kleiner als diejenige der Quanten eines üblichen Röntgenstrahles. Dazu kommt, daß die Energie eines Quantes der Wellenlänge  $1 \text{ \AA}$  etwa  $12\,000 \text{ eV}$  beträgt, aber die eines



Neutrons gleicher Wellenlänge nur 0,08 eV. Dies ergibt also noch einmal einen Faktor von mehr als  $10^5$  zum Nachteil der Neutronen. Schließlich sind auch noch die Nachweisverhältnisse für die Neutronen ungünstiger, was eine Folge ihrer geringen Absorbierbarkeit ist. Tatsächlich bestimmt die Intensitätsfrage heute die Leistungsfähigkeit der Neutroneninterferenzmethode. Um zu tragbaren Verhältnissen zu gelangen, ist man gezwungen, mit relativ großen Öffnungswinkeln der Strahlenbündel und großen Strahlenquerschnitten zu arbeiten, wodurch die Abmessungen der Apparaturen sehr groß werden. Aus Intensitätsgründen wählt man auch als Monochromatorkristall solche mit ausgeprägter Mosaikstruktur, wie z. B. Blei, und nimmt ihre große Reflexbreite ( $1/2^\circ$ , entsprechend einem Wellenlängenbereich von 0,05 Å) in Kauf. Es ist klar, daß diese Maßnahmen das Winkelauflösungsvermögen herabsetzen und daß daher heute die mit Röntgenstrahlen erzielten Werte nicht erreicht werden. Besonders störend macht sich dieser Umstand bei der Pulvermethode bei hohen Ablenkungswinkeln bemerkbar. Aus der BRAGGSchen Gleichung folgt

$$d\varphi = \operatorname{tg} \varphi \frac{d\lambda}{\lambda}; \quad (1)$$

mit  $d\lambda/\lambda = 0,05$  erhält man also schon bei einem Glanzwinkel  $\varphi = 45^\circ$  eine Verschmierung  $d\varphi = 0,05 \text{ rad} \hat{=} 3^\circ$ .

Abb. 2 zeigt das Schema der Neutronenbeugungsapparatur von SHULL (1) und Mitarbeitern in Oak Ridge aus dem Jahre 1948, mit der die ersten ausführlichen Untersuchungen nach der Pulvermethode ausgeführt wurden. Der Monochromator, aus Intensitätsgründen nach FANKUCHEN angeschliffen, ist samt Strahlenschutz an die äußere Reaktorwand angebaut. Der monochromatische Neutronenstrahl kann mit einer Cd-Blende abgeschirmt werden. Das pulverförmige Präparat von mehreren Zentimetern linearer Abmessung in einem zylinder- oder quaderförmigen Behälter aus Aluminium oder dergleichen befindet sich auf dem Goniometertisch (Abmessungen bei der unten erwähnten Mn-Untersuchung:  $1,2 \times 7 \times 10 \text{ cm}$  bzw.  $3 \text{ cm } \varnothing$ ,  $10 \text{ cm}$  lang). Der Nachweis erfolgt mittels eines mit  $^{10}\text{BF}_3$  gefüllten Proportionalzählers, der eigentlich die infolge

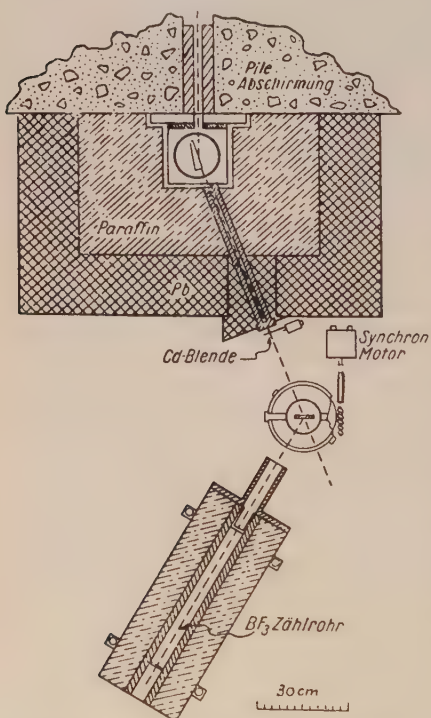


Abb. 2. Neutronen-Beugungsapparat (Schema)

des Neutroneneinfanges durch den  $^{10}\text{B}$ -Kern entstehenden ionisierenden Teilchen zählt. Dieser Zähler muß sehr groß sein, um einen möglichst großen Bruchteil der Neutronen zu absorbieren.

Von der entsprechenden Apparatur in Harwell (2) (Abb. 3, dem BACON-  
schen (3) Buche entnommen) kann ich Ihnen einige Zahlenangaben machen.  
Der benutzte Reaktor hat eine totale Flußdichte von  $6 \cdot 10^{11}$  Neutronen pro  
 $\text{cm}^2 \text{ sec}$ . Unter Berücksichtigung der Geometrie findet man dann für eine  
Kollimatoraustrittsfläche von  $3 \text{ cm}^2$  etwa  $2 \cdot 10^6$  Neutronen aller Geschwin-  
digkeiten, die auf einen hinreichend großen Monochromatorkristall aus Blei  
auftreffen. Wird dieser so eingestellt, daß er die Wellenlänge  $\lambda = 1,08 \text{ \AA}$   
reflektiert, die in Nähe des Maximums der Verteilungskurve liegt, so erhält  
man  $5 \cdot 10^4$  monochromatische Neutronen sec. Die von ihnen erzeugten  
Intensitätsmaxima liefern schließlich nur einige Impulse/sec, so daß man  
lange Registrierzeiten braucht, um den Einfluß der statistischen Schwan-  
kungen herabzusetzen.

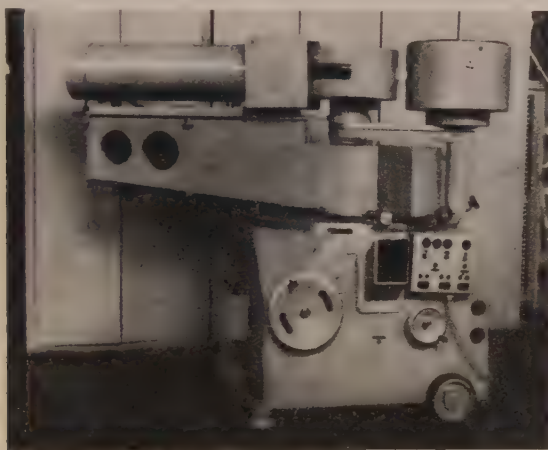


Abb. 3. Gesamtansicht einer Neutronen-Beugungsapparatur (Gewicht 3 t)

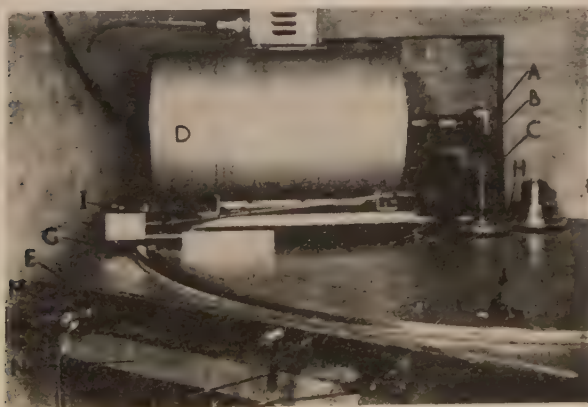


Abb. 4. Einkristall-Beugungsapparatur (Länge der das Zählrohr umschließenden  
Abschirmung D etwa 25 cm).

Intensitätsmäßig werden die Verhältnisse bei Verwendung von Einkristall wesentlich günstiger und die Apparaturen entsprechend kleiner. Abb. 4 zeigt eine solche, gleichfalls aus Harwell (4). Auch hinsichtlich der Auflösung bietet das Einkristallverfahren Vorteile. Andererseits erfordert aber die Extinktion sehr mühsame Korrekturen und beschränkt die verwendbare Kristallgröße (z. B.  $0,2 \times 0,2 \times 0,5$  cm KBr). Die Extinktion spielt ebenso wie die Mehrfachreflexionen infolge der geringen Absorption eine größere Rolle als bei Röntgenstrahlen. Die notwendigen Korrekturen erfolgen prinzipiell in gleicher Weise. Die Unterschiede im Absorptionsvermögen seien durch die folgende Tabelle der Halbwertsdicken veranschaulicht.

Tabelle I  
Vergleiche der Absorbierbarkeit von Neutronen- und Röntgenstrahlen.

Substanz	Schwächungskonstante ( $\text{cm}^{-1}$ )		Halbwertsdicke $d_{\frac{1}{2}}$ (cm)	
	Neutronen $\lambda = 1,08 \text{ \AA}$	Röntgenstr. $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$	Neutronen $\lambda = 1,08 \text{ \AA}$	Röntgenstr. $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$
Be	0,00054	2,3	1300	0,30
B	60	7,7	0,012	0,09
C	0,0005	19	1400	0,036
Al	0,008	130	87	0,0053
Fe	0,12	2600	5,8	0,00027
Cu	0,19	470	3,7	0,0015
Pb	0,003	2700	230	0,00026

Sie sind für viele Verschiedenheiten bei Neutronen- und Röntgenstrahluntersuchungen maßgebend.

### Physikalische Grundlagen der Neutronenstrahl-Raumgitterinterferenzen

Bekanntlich werden die Neutroneninterferenzen an Kristallen durch dieselben allgemeinen Gesetzmäßigkeiten beschrieben wie die Röntgenstrahlinterferenzen. Es bestehen aber in manchen Hinsichten auch charakteristische Unterschiede, und gerade sie bestimmen den Wert der Neutronenmethoden, denn sie eröffnen die Möglichkeit, aus Neutroneninterferenzen Informationen zu erhalten, welche Röntgenstrahlinterferenzen nicht geben können. Erst dadurch wird der recht bedeutende Aufwand, den Neutroneninterferenzen erfordern, gerechtfertigt.

Die Ursache des unterschiedlichen Verhaltens liegt darin, daß die Neutronen in erster Linie am Atomkern gestreut werden. Jedem Kern kann man eine Streuamplitude  $b$  für die kohärente Streuung zuschreiben, die der Atomformamplitude bei Röntgenstrahlen entspricht und die man mangels theoretischer Berechnungsmöglichkeiten experimentell bestimmen muß. Mit ihrer Hilfe erhält man die kohärente Kernstreuungintensität, wie bei Röntgenstrahlen durch das Quadrat der Strukturamplitude

$$F_K = \sum_n b_n e^{2\pi i (h_1 x_1^{(n)} + h_2 x_2^{(n)} + h_3 x_3^{(n)})} \quad (2)$$

Dabei ist der Temperatureinfluß, der auch hier durch die DEBYE-WALLERSche Theorie beschrieben wird, vernachlässigt.



Es ist zu beachten, daß die Kernstreuamplituden  $b$  für verschiedene Isotope eines Elementes verschieden sind, so daß man mit Neutronen die Isotope unterscheiden kann. Außerdem hängen sie — infolge des Spinmomentes des Neutrons  $\frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$  vom Spin des Kerns ab. Abb. 5 zeigt die  $b$ -Werte

über der Atommasse  $A$ . Vergleichsweise sind die Röntgenwerte für  $\frac{\sin \varphi}{\lambda} = 0$  und  $\frac{\sin \varphi}{\lambda} = 0,5$  eingezeichnet, die durchweg größer als die Neutronenwerte sind. Bei letzteren tritt der Parameter  $\sin \varphi / \lambda$  nicht in Erscheinung, sie sind also von ihm unabhängig: die kohärente Neutronenstreuung am Kern ist isotrop. Die Ursache dafür ist, daß die Kerndurchmesser um viele Größenordnungen kleiner als die Gitterabstände sind, von deren Größenordnung ja auch die Neutronenwellen gewählt werden müssen. Außerdem erkennt man den viel unregelmäßigeren Verlauf über  $A$  als bei Röntgenstrahlen. Darauf beruht die Möglichkeit, im periodischen System benachbarte Elemente mittels Neutroneninterferenzen besser unterscheiden zu können. Man beachte ferner die  $b$ -Unterschiede für verschiedene Isotope des gleichen Elementes, z. B. für Ni und H, wo sogar negative Streuamplituden auftreten.

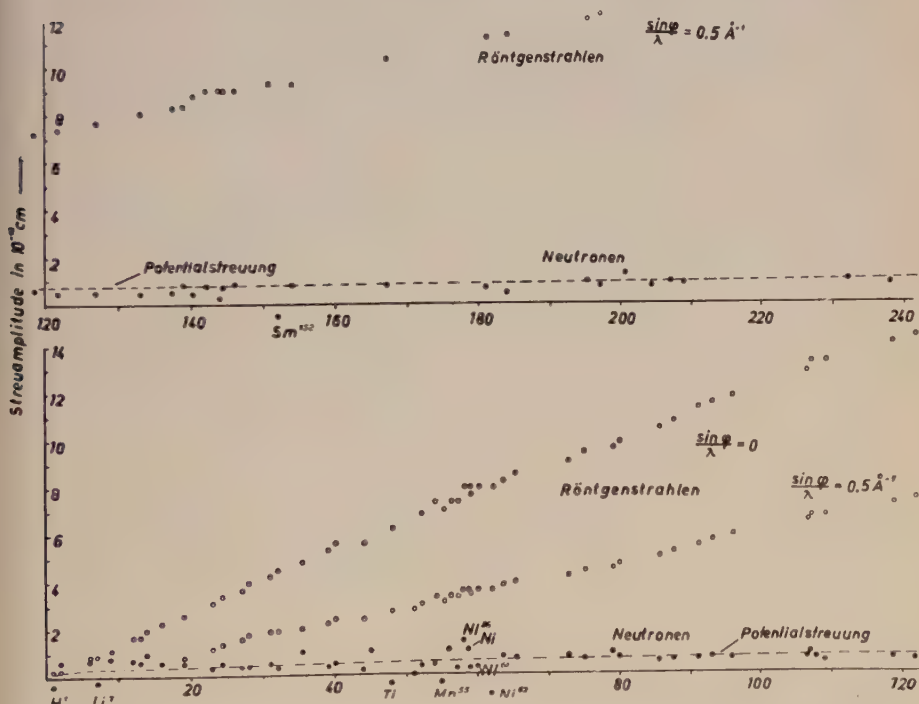


Abb. 5. Streuamplituden für Röntgen- und Neutronenstrahlen in Abhängigkeit von der Atommasse  $A$ .

Diese Unterschiede sind für die Aufklärung vieler metallphysikalischer Probleme wertvoll. Wir wollen uns für später merken, daß Mn eine negative Streuamplitude besitzt. Dies bedeutet bekanntlich, daß Streu- und Primärwelle in Phase sind, während positives Vorzeichen Gegenphase anzeigt.

Neben der Kernstreuung erleiden die Neutronen infolge ihres magnetischen Momentes von  $-1,91$  Kernmagnetonen eine Streuung an der Elektronenhülle, sofern diese ein resultierendes magnetisches Moment besitzt, also nicht abgeschlossen ist. Das Ergebnis dieses Prozesses hängt in entscheidender Weise von der Orientierung der magnetischen Momente im Kristallgitter, d. h. von seiner magnetischen Struktur ab:

1. Sind die Atommomente regellos über alle Gitterrichtungen verteilt, wie es in einem paramagnetischen Kristall der Fall ist, so resultiert eine inkohärente Neutronenstreustrahlung, die den Untergrund erhöht und die wir hier nicht weiter verfolgen können.
2. Sind dagegen die magnetischen Momente parallel oder antiparallel über größere Kristallbezirke orientiert, wie dies im ferro- bzw. antiferromagnetischen Kristall der Fall ist, so gibt es eine in sich kohärente magnetische Streustrahlung und es entstehen die Interferenzmaxima der magnetischen Struktur. Die Aufklärung der magnetischen Struktur besteht in der Beantwortung zweier Fragen

a) wie sind parallele und antiparallele Momente über die Gitterplätze verteilt,

b) wie liegt die gemeinsame Richtung in bezug auf das Kristallgitter.

Wir werden sehen, daß man über die erste Frage heute viel mehr aussagen kann als über die zweite.

Die Beugungsmaxima der kohärenten magnetischen Streuung lassen sich formal genau so wie die Kernmaxima beschreiben. Wir führen eine magnetische Streuamplitude  $p$  ein, mit welcher die magnetische Strukturamplitude völlig analog zu (2) lautet

$$F_m = \sum_n p_n e^{2\pi i (h_1 x_1^{(n)} + h_2 x_2^{(n)} + h_3 x_3^{(n)})} \quad (3)$$

Die magnetische Streuamplitude kann im Gegensatz zur Kernamplitude berechnet werden. HALPERN und LOUISOX (5) gaben schon 1939 für sie den Wert an

$$p = \frac{e^2}{m c^2} \gamma \cdot S \cdot f = 0,539 \cdot 10^{-12} S f \text{ cm} \quad (4)$$

Dabei haben  $e$ ,  $m$ ,  $c$  die übliche Bedeutung,  $\gamma$  ist das oben angegebene magnetische Moment des Neutrons,  $S$  die effektive Spinquantenzahl des streuenden Atoms (der kleine Beitrag der Bahnmomente wird vernachlässigt),  $f$  schließlich ist die magnetische Atomformamplitude

$$f(X) = 4\pi \int_0^\infty \varrho(r) \frac{\sin Xr}{Xr} \cdot r^2 dr, \text{ mit } X = \frac{4\pi \sin \vartheta}{\lambda} \quad (5)$$

die also formal derjenigen für Röntgenstrahlen völlig entspricht. Da jedoch zur magnetischen Streuung nur die unpaarigen Elektronen der abgeschlossenen Schalen beitragen (vgl. Tabelle 2), ist unter  $\varrho(r)$  nur deren

Tabelle II  
Spinverteilung in den 3d- und 4s-Schalen freier Atome und Ionen.

		Spinverteilung 3d						4s	Zahl der unpaarigen Elektronen
Vanadium	V	↓	↓	↓	• •	• •	↓ ↑		3
	V <sup>2+</sup>	↓	↓	↓	• •	• •	• •		3
Chromium	Cr	↓	↓	↓	↓	↓	↓		6
	Cr <sup>3+</sup>	↓	↓	↓	↓	• •	• •		4
	Cr <sup>2+</sup>	↓	↓	↓	• •	• •	• •		3
Manganese	Mn	↓	↓	↓	↓	↓	↓ ↑		5
	Mn <sup>2+</sup>	↓	↓	↓	↓	↓	• •		5
Iron	Fe	↓ ↑	↓	↓	↓	↓	↓ ↑		4
	Fe <sup>2+</sup>	↓ ↑	↓	↓	↓	↓	• •		4
	Fe <sup>3+</sup>	↓	↓	↓	↓	↓	• •		5
Cobalt	Co	↓ ↑	↓ ↑	↓	↓	↓	↓ ↑		3
	Co <sup>2+</sup>	↓ ↑	↓ ↑	↓	↓	↓	• •		3
Nickel	Ni	↓ ↑	↓ ↑	↓ ↑	↓	↓	↓ ↑		2
	Ni <sup>2+</sup>	↓ ↑	↓ ↑	↓ ↑	↓	↓	• •		2
Kupfer	Cu	↓ ↑	↓ ↑	↓ ↑	↓ ↑	↓ ↑	↓		1
	Cu <sup>2+</sup>	↓ ↑	↓ ↑	↓ ↑	↓ ↑	↓	• •		1
Zink	Zn	↓ ↑	↓ ↑	↓ ↑	↓ ↑	↓ ↑	↓ ↑		0
	Zn <sup>2+</sup>	↓ ↑	↓ ↑	↓ ↑	↓ ↑	↓ ↑	• •		0

Raumdichtefunktion zu verstehen. Der mittlere Abstand dieser Elektronen vom Kern ist größer als derjenige aller Elektronen, die sämtlich zur Röntgenstreuung beitragen; deshalb fällt f schneller als die Röntgenstrahl-Atomformamplitude über  $\frac{\sin \varphi}{\lambda}$  ab. Da f und S von der Größenordnung 1 sind, hat p nach (4) die gleiche Größenordnung, wie sie sich aus Abb. 5 für b ergibt.

Wie wirken nun die am Kern und die magnetisch an der Elektronenhülle gestreuten Neutronenstrahlen zusammen? Wir wollen annehmen, der Primärstrahl sei unpolarisiert, d. h. die Spinnomente der Neutronen seien über alle Raumrichtungen gleichmäßig verteilt. Dann addieren sich einfach die Streuintensitäten (während bei polarisierten Neutronen noch Interferenzeffekte zu berücksichtigen wären). Der gesamte auf die Einheit des Raumwinkels bezogene sog. differentielle Streuquerschnitt ist dann

$$d\sigma = b^2 + p^2 \sin^2 \alpha, \tag{6}$$

wobei  $\alpha$  der Winkel zwischen dem Einfallslot und der Richtung des magnetischen Atommomentes ist.

Entsprechend (6) erhalten wir als resultierenden Strukturfaktor für Kern- und magnetische Streuung

$$F^2 = F_k^2 + F_m^2 \sin^2 \alpha \tag{7}$$



Auf die außer der kohärenten Streuung vorhandene inkohärente Streuung, welche die Verhältnisse sehr kompliziert, können wir hier nicht eingehen. Gl. (7) stellt die Grundlage für die Ermittlung der magnetischen Struktur dar.

### Ergebnisse

Wir wollen das Besprochene an Eisen als Beispiel erläutern und kommen damit zur Darstellung einiger Ergebnisse der Neutroneninterferenzuntersuchungen.

Wenn die magnetischen Momente der einzelnen Bezirke regellos verteilt sind, oder, wie man es für unmagnetisiertes Eisen annimmt, gleichmäßig auf die kubischen Achsen des Kristalls verteilt sind, so ist  $\sin^2 \alpha = \frac{1}{3}$ . Aus Abb. 5 ergibt sich für  $b^2 = 0,92 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ . Nunmehr ist  $p^2$  nach (4) zu berechnen. Aus der beobachteten Sättigungsmagnetisierung des Eisens folgt bekanntlich ein magnetisches Moment pro Atom von  $2,22 \mu_B$  (BOHR'schen Magnetonen), entsprechend einer effektiven Spinkquantenzahl  $S = 1,11$ . Die Formamplitude  $f$  wurde für zwei Grenzfälle berechnet. Abb. 6 zeigt, daß die nach (4) und (6) erhaltenen Ergebnisse für  $d\sigma$  in guter Übereinstimmung mit den Meßwerten sind. Während bei Eisen der Anteil der magnetischen Streuung an der Gesamtstreuung sehr klein ist, liegen die Verhältnisse bei Kobalt anders. Auch hier stimmen die Meßpunkte gut zu dem für  $\varphi = 0$  (d. h.  $f = 1$ ) extrapolierten Wert, den man mit dem Atommoment von  $1,74 \mu_B$  erhält.

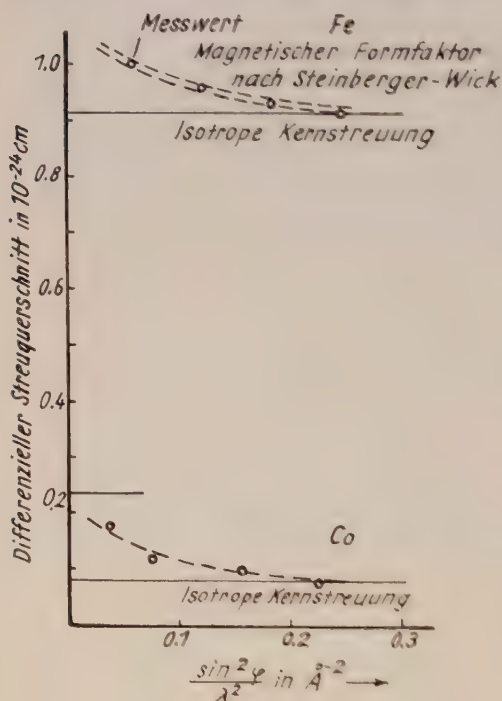


Abb. 6. Differenzieller Streuquerschnitt von Fe und Co

Bezüglich des Eisens seien noch Untersuchungen (7) erwähnt, die die Erklärung des auffälligen Atommomentes von  $2,2 \mu_B$  betreffen. Es standen zwei Hypothesen zur Diskussion: 1. im Eisengitter gibt es zwei gleich häufige Atomsorten mit dem Momenten  $5 \mu_B$  und  $0$  in geordneter Verteilung über die Gitterplätze des innen-zentrierten Gitters, so daß ein mittleres Atommoment von  $2,5 \mu_B$  entsteht (HUME-ROTHERY und Mitarbeiter (8), 1951). 2. Die Momente betragen  $5 \mu_B$  und  $1 \mu_B$ , die Kopplung ist antiferromagnetisch, so daß das mittlere Moment  $(5 \mu_B - 1 \mu_B) / 2 = 2 \mu_B$  ist (ZENER (9), 1952). Die sorgfältige Suche nach den in beiden Fällen zu erwartenden

Überstrukturlinien verlief negativ. Bei Berücksichtigung aller Fehlerquellen konnte die Differenz der Momente etwaiger geordneter Atome I und II nicht größer als  $0,4 \mu_B$  sein, während sie im ersten Fall  $5 \mu_B$ , im zweiten  $6 \mu_B$  hätte sein sollen. Andererseits konnte auch die Möglichkeit einer statistischen Verteilung zweier solcher Atomsorten ausgeschlossen werden: diese würde eine Erhöhung der inkohärenten magnetischen Streuung abhängig von  $\mu_I - \mu_{II}$  bewirken. Die Experimente gestatteten aber, einen Effekt größer als  $\mu_I - \mu_{II} = 0,6 \mu_B$  auszuschließen. Beide Hypothesen sind also durch die Neutronenexperimente widerlegt: den Neutronen erscheinen alle Eisenatome gleich. Man muß sich vielleicht vorstellen, daß das Eisenatom sehr schnell zwischen zwei verschiedenen Zuständen hin- und herpendelt; so schnell, daß die in  $10^{-13}$  sec vorbeifliegenden Neutronen nur den Mittelwert der verschiedenen Zustände erfassen können.

Über Kobalt wurde schon kurz gesprochen. Bei Nickel ist  $p$  so klein, daß es praktisch zur Streuung nichts beiträgt. Über die anderen Übergangsmetalle — außer Mangan — möchte ich im einzelnen nicht berichten. Man nimmt an, daß bei ihnen Antiferromagnetismus vorliegt, weil ihre Momente sehr viel kleiner sind, als man angesichts ihrer Elektronenkonfiguration erwarten würde (vgl. Tab. II). Bei Chrom (7) ergaben die Neutroneninterferenzen zwar eine antiferromagnetische Struktur, aber mit unerwartet kleinem Moment von  $0,4 \mu_B$  (unterhalb  $T_0 = 200^\circ \text{C}$ ). Bei V, Nb, Mo, W wurde jedoch sowohl bei  $20^\circ \text{K}$  wie  $300^\circ \text{K}$  weder kohärente noch inkohärente magnetische Streuung gefunden (7). Man hat daher die Vorstellung der kollektiven d-Elektronen (SLATER (10), LIDIARD (11)) entwickelt, nach der auch die d-Elektronen — wie die Leitungselektronen (s) — nicht lokalisiert sind, sondern dem ganzen Kristall angehören. Daher befindet sich in der Nähe des edelgasartigen Rumpfes gleich oft ein Elektron mit parallelem und antiparallelem Spin und das Moment ist daher Null.

Noch ein Wort zum  $\alpha$ -Mangan. Angesichts der komplizierten Kristallstruktur (58 Atome in der kubisch-raumzentrierten Zelle) ist es klar, daß auch die Ermittlung der magnetischen Struktur sehr schwierig ist und abgewartet werden muß, ob die Vorstellungen von KASPER und ROBERTS (12) sich bewähren. Es liegt nach diesen Autoren eine antiferromagnetische Struktur vor mit drei verschiedenen Atommomenten: die Atome in der zweizähligen Punktlage (a) und in der achtzähligen Punktlage (c) haben gleiches Moment, die in der vierundzwanzigzähligen Punktlage (g) ein anderes Moment und schließlich ist dieselbe Punktlage mit einem zweiten Paar von Parameterwerten durch Atome mit dem Moment Null besetzt. Bezüglich der Größe der Momente werden aufgrund der Intensitäten zwei gleich wahrscheinliche Vorschläge gemacht:  $1,54$  und  $3,08 \mu_B$  bzw.  $2,5$  und  $1,7 \mu_B$ , Beträge, die auf jeden Fall wesentlich größer sind als der ältere, von SHULL und WILKINSON (7) angegebene Wert von  $0,5 \mu_B$ , der aus der paramagnetischen Streuung oberhalb des Curie-Punktes ( $100^\circ \text{K}$ ) bestimmt worden war.

Zum Abschluß der Besprechung der Übergangsmetalle sei noch erwähnt, daß beim Übergang zum superleitenden Zustand bei V, Nb, Pb weder bei den Maxima noch im Untergrund der Neutronenspektren Änderungen beobachtet wurden. Hinsichtlich Legierungen von Übergangsmetallen sei noch angefügt, daß die Neutronen im Gegensatz zu magnetischen Messungen, die nur

Mittelwerte liefern, gestatten, die Momente der einzelnen Partner zu ermitteln. So wurde für geordnetes  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  (Permalloy)  $\mu_{\text{Ni}} = 0,67 \pm 0,03 \mu_{\text{B}}$  und  $\mu_{\text{Fe}} = 2,79 \pm 0,06 \mu_{\text{B}}$  gefunden (13), also mehr als für reines Eisen.

Es sei noch angemerkt, daß BADER (26) die Spin-Austauschfrequenz bei den Übergangsmetallen auf  $20 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$  abgeschätzt hat. Ein in  $10^{-13} \text{ sec}$  am Kern vorbeifliegendes Neutron kann also keine bestimmte magnetische Kopplung zwischen zwei Atomen feststellen. Dies ist nach BADER der Grund für die unerwartet geringen magnetischen Effekte in den Neutronendigrammen der Übergangsmetalle. DEHLINGER (27) hat darauf hingewiesen, daß auch die Einzelmomentbestimmung an Legierungen von Übergangsmetallen solchen Bedenken ausgesetzt sind. Bei den Verbindungen der Übergangsmetalle (Oxyde, Sulfide u. dgl.) verringert sich die Austauschenergie und damit auch die Austauschfrequenz durch die Einlagerung der Anionen zwischen die Metallionen auf den hundertsten Teil, so daß der Spin-Austausch z. B. in  $\text{MnO}$   $0,2 \cdot 10^{13}$  mal in der Sekunde erfolgt. Deshalb hat der Spin hier für das vorbeifliegende Neutron einen festen Wert.

Das klassische Beispiel für die Untersuchung der antiferromagnetischen Struktur mittels Neutroneninterferenzen ist daher  $\text{MnO}$  sowie die isomorphen Verbindungen  $\text{MnS}$  und  $\text{MnSe}$ , sämtlich im Steinsalzgitter kristallisierend. Bei diesen Stoffen sowie weiteren Oxyden der Übergangsmetalle wurden die Vorstellungen von NÉEL (14) weitgehend bestätigt; das Bild der lokalisierten Elektronen erweist sich im Gegensatz zu den Metallen als ausreichend. Der Fall des  $\text{MnO}$  ist darüber hinaus besonders interessant, weil es hier gelingt, allein aus Pulveraufnahmen nicht nur die Kopplung der magnetischen Momente, also ihre gegenseitige Orientierung, sondern auch ihre Orientierung in bezug auf das Kristallgitter zu bestimmen. Diese Verhältnisse sollen daraufhin etwas näher betrachtet werden.

Abb. 7 zeigt (nach SHULL und SMART (15)) in der linken Hälfte die Neutronenbeugungsdiagramme von  $\text{MnO}$ , unten bei Zimmertemperatur

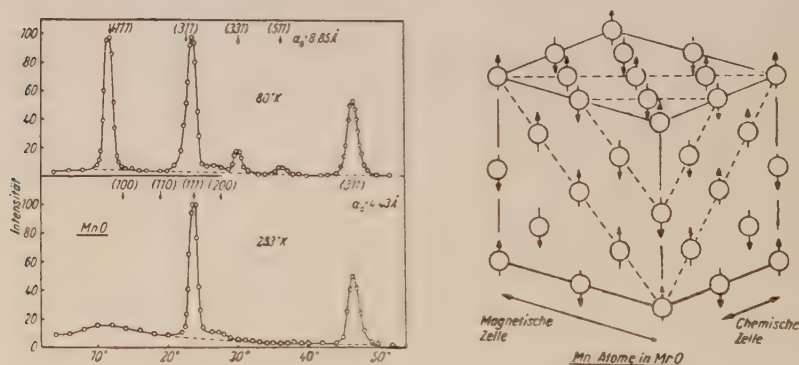


Abb. 7. Die magnetische Struktur von  $\text{MnO}$ . Links oben: das Neutronenbeugungsdiagramm unterhalb des Curie-Punktes (antiferromagnetische Struktur). Links unten: Beugungsdiagramm oberhalb des Curie-Punktes (paramagnetische Struktur). Rechts: die Anordnung der magnetischen Momente im antiferromagnetischen Zustand.



aufgenommen, wo sich die Substanz paramagnetisch verhält. Die beiden starken Maxima sind in der üblichen Indizierung (111) und (311). Der Reflex (200) ist nur angedeutet, (220) gar nicht zu sehen: eine Folge der negativen Kernamplitude von Mn, die den Strukturfaktor  $(b_1 - b_2)^2$  der ungeraden Reflexe des flächenzentrierten Gitters größer werden läßt als den  $(b_1 + b_2)^2$  der geraden. Beim Unterschreiten der Temperatur von etwa 120° K richten sich benachbarte Atommomente antiparallel aus und verteilen sich in gesetzmäßiger Weise auf die Mn-Gitterplätze, so daß eine magnetische Überstruktur entsteht, welche zusätzlich zu den praktisch unveränderten Kernstreumaxima stark temperaturabhängige Überstrukturlinien (vgl. Abb. 8, nach SHULL, STRAUSSER und WOLLAN (16)) hervorruft, die sich bei

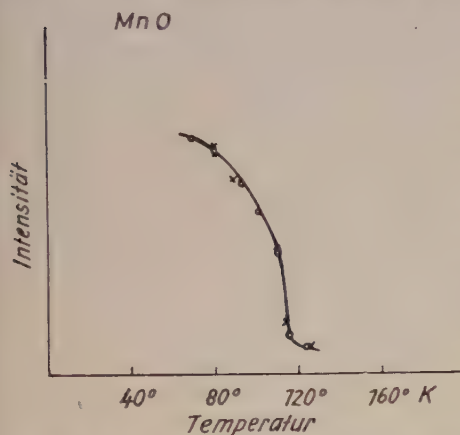


Abb. 8. Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Beugungsmaxima bei MnO (Curie-Punkt:  $\sim 120^\circ$  K).

Verdopplung der Gitterkonstante kubisch indizieren lassen. Man sieht, daß das erste magnetische Maximum noch andeutungsweise in paramagnetischem Zustand vorhanden ist, daß also auch dort noch eine gewisse Nahordnung vorhanden ist. Genauere röntgenographische Untersuchungen (17) haben gezeigt, daß die Elementarzelle im antiferromagnetischen Zustand nicht mehr kubisch, sondern leicht rhomboedrisch ist. Die in der rechten Abbildungshälfte dargestellte Momentverteilung liefert die beobachteten Intensitäten. Die Momente auf den eingezeichneten Oktaederflächen sind stets parallel gerichtet, also ferromagnetisch gekoppelt. Auf-

einanderfolgende Ebenen haben aber entgegengesetzte Spinorientierung, so daß ein antiferromagnetischer Kristall entsteht.

Man beachte, daß entsprechend der Symmetrieverringerung von den acht Oktaederflächen nur noch zwei gleichwertig sind. Man sieht aus der Figur, daß die nicht in der eingezeichneten Oktaederfläche liegenden Flächendiagonalen abwechselnd mit Atomen entgegengesetzter Spinorientierung besetzt sind. Die durch sie verlaufenden Oktaederflächen bestehen zu gleichen Teilen aus Atomen antiparalleler Spinorientierung, so daß sie insgesamt das Moment Null haben und nicht reflektieren. Durch diese Verringerung der Flächenhäufigkeitszahl ergibt sich die Möglichkeit, bei MnO schon aus Pulveraufnahmen die Richtung der Spinmomente in bezug auf das Kristallgitter zu bestimmen, während bei unverändert hoher Symmetrie Einkristallaufnahmen notwendig wären. SHULL (16) und Mitarbeiter haben die in der Abb. 7 dargestellte Orientierung parallel zu den Würfelkanten in befriedigender Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten gefunden. Neue Untersuchungen von CORLISS, ELLIOT und HASTINGS (18) an MnS scheinen indessen zu zeigen, daß die Spinmomente in der (111)-Ebene liegen.

In welcher Richtung dort, läßt sich ohne Einkristallaufnahmen nicht sagen. Diese Autoren haben auch die Verhältnisse bei MnO nachgeprüft und kommen dort zum gleichen Ergebnis, im Gegensatz zu SHULL. Es ist aufgrund der veröffentlichten Daten schwer zu entscheiden, welche Aussage wahrscheinlicher ist. Es scheint aber sicher, daß die neueren Messungen intensitätsmäßig und vor allem auflösungsmäßig überlegen sind. Darüber hinaus stehen 6 magnetische Reflexe zur Verfügung, gegenüber 4 bei SHULL und die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten muß als vollständig bezeichnet werden. Die Abweichungen liegen meist innerhalb eines Prozentes, in zwei Fällen werden etwa 5% erreicht, was allerdings z. T. auf das Berechnungsverfahren zurückzuführen ist. Die magnetische Formamplitude wird nämlich aus den Messungen selbst bestimmt. SHULL benutzt dagegen f-Werte, die an paramagnetischen Mn-Salzen gemessen wurden. Bei ihm treten allerdings Abweichungen bis zu 50% auf, die er auf die Überlagerung des zweiten magnetischen mit dem ersten Kernmaximum zurückführt. Insgesamt dürfte das Ergebnis von CORLISS, ELLISON und HASTINGS wahrscheinlicher sein (aufgrund deren Beobachtungen sind auch die von LI (19) vorgeschlagenen Strukturen nicht mehr haltbar).

Die genannte MnS-Arbeit ist noch in anderer Hinsicht interessant. Beim Antiferromagnetismus vom MnO-Typ tritt nämlich eine antiferromagnetische Kopplung zwischen zweitnächsten Mn-Nachbarn auf durch Vermittlung des dazwischen liegenden unmagnetischen O-Ions aufgrund von Superaustauschkräften, die von KRAMERS (20) schon 1934 diskutiert und in dem vorliegenden Zusammenhang von ANDERSON (21) erneut erörtert wurden. Die Rolle, die das unmagnetische Ion dabei spielt, kann bei MnS experimentell studiert werden, indem man die Steinsalz- und die Zinkblendeform untersucht (die gleichfalls herangezogene Wurzitform soll hier außer Betracht bleiben). Bei beiden Kristallformen bilden bekanntlich die Mn-Ionen eine kubisch dichteste Kugelpackung. Besetzen die S-Ionen die oktaedrischen Lücken, so entsteht die Steinsalzform, besetzen sie die tetraedrischen Lücken, so entsteht die Zinkblendeform. Im ersten Fall ist also jedes Mn mit seinen zwölf nächsten Mn-Nachbarn rechtwinklig durch ein S-Ion verknüpft. Mit seinen 6 zweitnächsten Nachbarn dagegen geradlinig. Im Zinkblendegitter sind jedoch nur die 12 nächsten Nachbarn unter dem Tetraederwinkel über ein S-Ion verknüpft. Infolge dieser Verschiedenheit sind — wenn das unmagnetische Ion von Einfluß ist — verschiedene magnetische Strukturen zu erwarten. Abb. 9 zeigt nach SMART (22) die überhaupt möglichen Ordnungsweisen im flächenzentrierten Gitter bei Berücksichtigung nächster und zweitnächster Nachbarn. Es gibt drei Fälle. Im ersten hat man ein Spin-Schichtengitter:  $\frac{2}{3}$  der Nachbarn erster Sphäre haben antiparallelen Spin, die übrigen und diejenigen zweiter Sphäre parallelen. Der zweite Fall ist der im MnO verwirklichte mit gleichviel parallelen und antiparallelen Kopplungen in der ersten Sphäre, so daß deren Gesamteffekt Null ist. Alle zweitnächsten Nachbarn sind hier antiferromagnetisch gekoppelt. Im dritten Fall, der bei der Zinkblendeform jetzt tatsächlich gefunden wurde, ist die erste Sphäre wie im ersten Fall beschaffen, aber in der zweiten Sphäre ist  $\frac{1}{3}$  der Bindungen antiferromagnetisch. Dieses Ergebnis beweist den Einfluß der verschiedenen S-Anordnungen auf die

magnetische Struktur der unverändert angeordneten Mn-Atome. Bezüglich weiterer Einzelheiten sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Bei den Oxyden von Co, Ni und Fe liegen — allerdings unter Mitwirkung von Bahnmomenten — ganz ähnliche Verhältnisse wie beim Manganoxyd vor, auf die nicht näher eingegangen werden soll. Ob die erzielten Ergebnisse (16) über die Richtung des Spinnmomentes (bei FeO senkrecht (111) im Gegensatz zu den anderen Oxyden) einer Nachprüfung standhalten werden, muß abgewartet werden. Auf die eingehend untersuchte magnetische Struktur von Hämatit ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (16) will ich gleichfalls nicht näher eingehen.

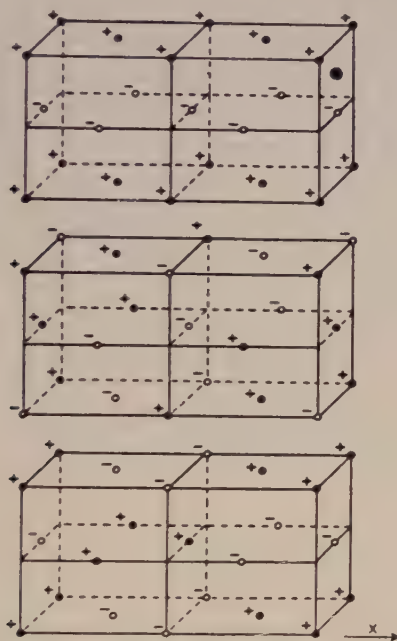


Abb. 9. Die verschiedenen Verteilungsmöglichkeiten der Spinorientierung im kubisch-flächenzentrierten Gitter.

Hier ist die Zelle der magnetischen Überstruktur gleich der Zelle des Kristalls. Es ergab sich eine völlige Bestätigung der NÉELschen Vorstellungen über ihren Antiferromagnetismus.

Es sei aber noch eine andere Gruppe von antiferromagnetischen Stoffen kurz erwähnt, die im Rutilgitter kristallisierenden Verbindungen MnF<sub>2</sub>, FeF<sub>2</sub>, CoF<sub>2</sub> und NiF<sub>2</sub>. (MnO<sub>2</sub> kristallisiert gleichfalls in diesem Gitter, hat aber eine kompliziertere magnetische Struktur als die anderen Stoffe.) Bei ihnen besteht nach ERICKSON (23) antiferromagnetische Kopplung zwischen den Kationen an den Ecken und in der Mitte des Elementarkörpers. Die Momente liegen in Richtung der c-Achse (außer bei NiF<sub>2</sub>), wie aus dem Fehlen der (001)-Reflexe aufgrund  $\sin \alpha = 0$  folgt.



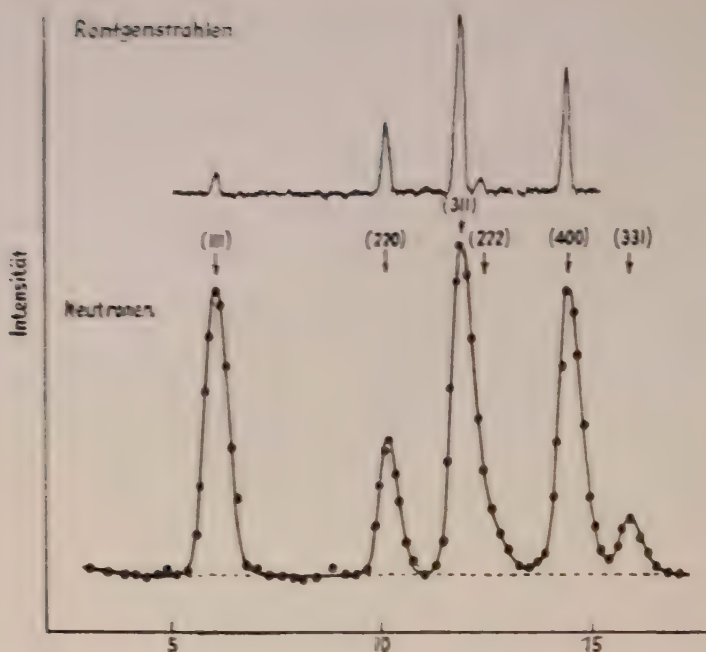


Abb. 10. Das Röntgen- und Neutronendiagramm von Magnetit: es treten keine neue magnetischen Maxima auf, sondern die magnetische Streuung ändert nur die Intensitäten.

Ein besonders schönes Beispiel für die Leistungsfähigkeit der Neutroneninterferenzen ist die Bestätigung der NÉELschen Vorstellung (24) über die ferrimagnetische Struktur des Magnetit  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Bei ihm befinden sich von den 24 Eisenionen der Elementarzelle die 8 zweiwertigen und 8 dreiwertige statistisch verteilt auf Gitterplätzen mit oktaedrischer Umgebung (B-Plätzen). Die restlichen 8 dreiwertigen Ionen auf tetraedrischen A-Plätzen. Diese inverse Spinellstruktur wurde durch Neutroneninterferenzen bestätigt. Außerdem konnte SHULL (6) und Mitarbeiter 1951 zeigen, daß die Zelle der magnetischen Struktur gleich der gewöhnlichen Zelle ist. Daher werden nur die Kernmaxima in ihrer Intensität geändert (vgl. Abb. 10). Mit dem magnetischen Anteil der Beugungsmaxima ist nur der NÉELsche Vorschlag der magnetischen Struktur des Magnetits vereinbar, daß nämlich zwischen den dreiwertigen Ionen in beiden Gitterkomplexen antiferromagnetische Kopplung besteht und der — bekanntlich geringe Ferromagnetismus des Magnetits — von den ferromagnetischen zweiwertigen Ionen herrührt. Insonderheit konnte der die magnetischen Messungen auch verständlich machende Vorschlag ausgeschlossen werden, daß die dreiwertigen Ionen paramagnetisch die B-Plätze besetzen und die ferromagnetisch gekoppelten zweiwertigen Ionen sich in den A-Plätzen befinden. Da nur

Pulveraufnahmen zur Verfügung standen, war angesichts der hohen Symmetrie eine Bestimmung der Spinrichtung in bezug auf die Kristallachse nicht möglich.

Stoffe mit dieser ferrimagnetischen Struktur, sog. Ferrite, kann man bekanntlich auch herstellen, indem man die zwei- und dreiwertigen Eisenionen durch entsprechende Ionen anderer Übergangsmetalle ersetzt. Sie haben in den letzten Jahren wegen ihrer verhältnismäßig geringen elektrischen Leitfähigkeit in der HF-Technik große Bedeutung erlangt. Ein physikalisch interessantes Beispiel ist der Zinkferrit  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , der eine normale Spinellstruktur mit den diamagnetischen Zinkionen in den tetraedrischen A-Plätzen besitzt, wie auch durch Neutroneninterferenzen bestätigt wurde. Infolgedessen kann hier die sonst nach NÉEL für den Ferrimagnetismus bestimmende antiferromagnetische AB-Kopplung nicht wirksam sein, und es muß möglich sein, die schwächere BB-Kopplung zu studieren und bei genügend tiefen Temperaturen Antiferromagnetismus zu finden. Dies gelang in der Tat CORLISS und HASTINGS (25) durch Neutronenaufnahmen, die von 9° K abwärts Überstrukturlinien ergaben, die sich mit linear verdoppelter Elementarzelle indizieren lassen. Eine eindeutige Analyse der magnetischen Struktur gelang allerdings angesichts der geringen Auflösung und der großen Zelle nicht.

Ich hoffe, Ihnen gezeigt zu haben, daß die Neutroneninterferenzen ein sehr wertvolles Hilfsmittel zur Aufklärung magnetischer Gitterstrukturen sind — auf ihre große Bedeutung in anderer Richtung einzugehen, konnte hier nicht meine Aufgabe sein. Ich habe mich dabei bemüht, soweit es mir möglich war, auch auf die z. T. beträchtlichen Schwierigkeiten und auf die Grenzen hinzuweisen, weil ich glaube, daß der stetigen Fortentwicklung einer Methode ihre zeitweilige Überschätzung sehr hinderlich ist.

### Literatur

- (1) SHULL, C. G. & WOLLAN, E. V.: Phys. Rev., **73**, 830 (1948).
- (2) BACON, G. E., SMITH, J. A. G. & WITEHEAD, C. D.: J. Sci. Instr., **27**, 330 (1950).
- (3) BACON, G. E.: Neutron Diffraction, Oxford Clarendon Press 1955.
- (4) BACON, G. E. & DYER, R. F.: J. Sci. Instr., **32**, 256 (1955).
- (5) HALPERN, O. & JOHNSON, M. M.: Phys. Rev., **55**, 898 (1939).
- (6) SHULL, C. G. WOLLAN, E. O. & KOEHLER, W. C.: Phys. Rev., **84**, 912 (1951).
- (7) SHULL, C. G. & WILKINSON, M. K.: Rev. Mod. Phys., **25**, 100 (1953).
- (8) HUME-ROTHERY, W., IRVING, H. M. & WILLIAMS, R. J. P.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. 1, **208**, 431 (1951).
- (9) ZENER, C.: Phys. Rev., **85**, 324 (1952).
- (10) SLATER, J. C.: Phys. Rev., **81**, 385 (1951).
- (11) LIDIARD, A. B.: Rep. Progr. Phys., **17**, 201 (1954).
- (12) KASPER, J. S. & ROBERTS, B. W.: Phys. Rev., **101**, 537 (1956).
- (13) SHULL, C. G. & WILKINSON, M. K.: Phys. Rev., **90**, 374 (1953).
- (14) NÉEL, L.: Ann. Phys., **17**, 64 (1932).
- (15) SHULL, C. G. & SMART, J. S.: Phys. Rev., **76**, 1256 (1949).

- (16) SHULL, C. G., STRAUSSER, W. A. & WOLLAN, E. O.: Phys. Rev., **83**, 333 (1951).
- (17) TOOMBS, N. C. & ROOKSBY, M. P.: Nature, **165**, 442 (1950).
- (18) CORLISS, L., ELLIOT, N. & HASTINGS, J.: Phys. Rev., **104**, 924 (1956).
- (19) LI, Y.-Y.: Phys. Rev., **100**, 627 (1955).
- (20) KRAMERS, H. A.: Physica, **1**, 182 (1934).
- (21) ANDERSON, P.-W.: Phys. Rev., **79**, 705 (1950).
- (22) SMART, J. S.: Phys. Rev., **86**, 968 (1952).
- (23) ERICKSON, R. A.: Phys. Rev., **90**, 779 (1953).
- (24) NÉEL, L.: Ann. Phys., **3**, 256 (1948).
- (25) CORLISS, L. M. & HASTINGS, J. M.: Phys. Rev., **102**, 1460 (1956).
- (26) BADER, F.: Zeitschr. Naturforsch. **8a**, 498 (1953).
- (27) DEHLINGER, U.: Theoretische Metallkunde. Berlin—Göttingen—Heidelberg, Springer-Verlag 1955.

Angaben über Ergebnisse, die ohne Literaturzitat erfolgten, sind dem Buch von BACON<sup>3</sup> entnommen worden.



Fortschr. Min.	35	2	151—161	Stuttgart, Januar 1958
----------------	----	---	---------	------------------------

## Referate

A. NEUHAUS (Bonn): **Partiell-isomorphe Mischbarkeit, insbesondere am Beispiel der Mischpartner NaF — Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.** (Mit 1 Figur und 2 Tabellen im Text.)

Verstehen wir nach H. G. GRIMM, V. M. GOLDSCHMIDT und P. NIGGLI (1) als „isomorphe“ Mischsysteme physikalisch homogene Mischungen, deren Partner die folgenden Bedingungen erfüllen:

1. Isotypie bzw. Quasi-Isotypie (Homöotypie) der Partnergitter,
2. Vergleichbarkeit der Größe der einander substituierenden Bausteine und
3. Vergleichbarkeit der Gitterkräfte nach Bindungsart und Bindungsstärke (Gitterenergie)<sup>1)</sup>,

so verbleiben auch bei weitherzigster Auffassung dieser Bedingungen zahlreiche Mischsysteme, die diesen Bedingungen in hohem Maß widersprechen, die aber dennoch in charakteristischer Weise „strukturspezifisch“, und zwar „pseudodreidimensional“ gitteranalog sind, wie die Eisensalmiak-Mischkristalle (2), die Mischsysteme vom Typ K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Ponceaurot (3) bzw. vom Typ Phthalsäure-Methylrot (4).

In den wenigen bisher genauer untersuchten Fällen solcher „partiell-isomorpher“ Mischbarkeit (5) ist die Gastphase stets nur indirekt abgeleitet worden. In Gestalt des im folgenden behandelten Mischsystems NaF-Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ist es nunmehr gelungen, ein „partiell-isomorphes“ Mischsystem aufzufinden und aufzuklären (gemeinsam mit K. RECKER (6)), das eine Isolierung und direkte Untersuchung der Gastphase und damit eine weit sicherere Deutung des merkwürdigen „partiell-isomorphen“ Mischungszustandes erlaubte als bisher.

Läßt man eine NaF-Schmelze (Smp. = 990° C), der einige % eines Uransalzes (z. B. Uranylazetat) zugesetzt worden sind, erstarren, so bildet sich eine mehr oder weniger tief orangefarbene, mikroskopisch i. allg. homogene, bis ~ 2% U in unbekannter Form enthaltende NaF(U) Kristallmasse, die bei Bestrahlung mit UV-Licht eine ungewöhnlich intensive hellgelb-grünliche Lumineszenz zeigt. Um dieses eigenartige Mischsystem und seine als empfindlicher U-Test benutzbare Lumineszenz aufzuklären, wurden, im Gegensatz zu bisherigen Bearbeitungsversuchen, NaF(U)-Einkristalle (nach dem Nacken-Kyropoulos-Verfahren) mit verschiedenen U-Gehalten gezüchtet und mikroskopisch, elektronenmikroskopisch, röntgenographisch und spektroskopisch untersucht. Ergebnisse (Einzelheiten vgl. 6):

NaF(U)-Einkristalle mit U-Gehalten  $\lesssim$  1% sind mikroskopisch homogen, klar durchsichtig und je nach U-Menge blaßgelb bis kräftig orangefarben. NaF(U)-Einkristalle mit Gehalten von 2—3% U waren nach Erkalten schichtweise homogen bzw. heterogen. Die dilute Aufnahmefähigkeit des NaF-Wirtgitters für die unbekannte U-Phase liegt bei Zuchttemperatur (~ 990° C) also bei ~ 3% U, bei Normaltemperatur um 1% U.

Zur Identifizierung der U-Gastphase wurden Röntgengoniometer-Aufnahmen von reinem NaF (Präp. I), von ~ 1% U-haltigen, homogenen NaF(U)-Mischkristallen (Präp. II) und von entmischten Bereichen 2—3% U-haltiger NaF(U)-Einkristalle (Präp. III) unter empfindlichen Aufnahmebedingungen angefertigt. Die Röntgendiagramme von Präp. I und II waren, abgesehen von einer erhöhten Grundschwärzung bei II, nach Lage und relativen Intensitäten der Reflexe praktisch identisch. Das Röntgendiagramm von Präp. III hingegen wies außer den unveränderten NaF-Reflexen einige sehr schwache, verbreiterte, zusätzliche Reflexe und deutliche Erhöhung der Grundschwärzung auf.

<sup>1)</sup> Diese Bedingung für isomorphe Mischbarkeit ist bisher nie aufgestellt worden; sie folgt aber schon aus den molekulartheoretischen Vorstellungen des Mischkristallwachstums (8; 7; 2) und läßt z. B. verstehen, warum es nicht gelingt, Mischkristalle MgO-LiF herzustellen.

Zur weiteren Identifizierung der gesuchten U-Gastphase wurden 10 g homogener NaF(U)-Mischkristallmasse (mit  $\sim 1^\circ$  U = Präp. II) und 10 g teils entmischter NaF(U)-Kristallmasse (mit  $2-3^\circ$  U = Präp. III) durch schonende Behandlung mit heißem  $H_2O$  am Rückflußkühler behandelt. Hierdurch wurde die U-Gastphase nachweislich nicht angegriffen, NaF aber quantitativ gelöst. Dieses Isolierungsverfahren lieferte aus 10 g des Präp. II einige Centigramm mikroskopisch nicht mehr auflösbarer (Korngröße also  $< 1 \mu$ ), hellbrauner Gastschubstanz (Präp. IV), aus 10 g des Präp. III etwa 1-10 g Gastschubstanz, deren größte Teilchen dünne, braun durchsichtige Täfelchen von  $\sim 5 \mu$  Dicke und  $\sim 50 \mu$   $\epsilon$  bildeten (Präp. V). Vergleich der Röntgendiagramme der Präparate III-V: Präp. V lieferte ein scharfes, ziemlich linienreiches Diagramm, IV ein lediglich scharfes, linienärmeres, dessen Reflexe sämtlich mit Reflexen von V koinzidierten und III ein Diagramm mit nur einigen wenigen, sehr verbreiterten Reflexen, die wiederum mit den stärksten V- bzw. IV-Reflexen koinzidierten. Zugleich stieg die Untergrundschwärzung von V über IV nach III stark an. Daraus folgt a) daß die Gastphase in allen 3 Fällen dieselbe ist, b) daß sie durch Lösungsbehandlung nicht verändert worden ist und c) daß ihr Dispersitätsgrad von V über IV nach III stark ansteigt und für III um  $\sim 0,1 \mu$  betragen muß. Letztere Größenordnung der Teilchen ( $\gtrsim 0,1 \mu$ ) wurde durch elektronenmikroskopische Untersuchungen an polierten, leicht mit  $H_2O$  geätzten, NaF(U)-Einkristallschleifen (111), (110) und (100) bestätigt.

Um weitere Aussagen über die Natur dieser U-Phase zu gewinnen, wurden Entmischungstäfelchen von Präparat IV, also aus NaF(U)-Einkristallen mit  $2-3^\circ$  U, sowohl im Verwachsungsverband als auch isoliert (also nach Fortlösen des NaF-Wirtkristalls) mikrokristallographisch (orthoskopisch und konoskopisch) untersucht. Ergebnis: Die Entmischungstäfelchen bilden, bei gut idiomorpher Ausbildung, rhombusförmige Lamellen // allen (111)-Flächen des NaF-Wirtkristalls (festgestellt und ausgemessen mittels U-Tisch-Methoden). Die Lamellendicke kann bis  $\sim 10 \mu$ , die Lamellenfläche bis  $\sim 70 \mu$  linear betragen. Die Vermessung der oft sehr scharfen Rhombenwinkel ergab  $\alpha = 58,5^\circ \pm 1^\circ$  (Fig. 1).

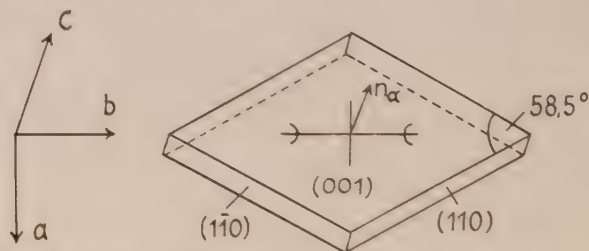


Fig. 1. Gastphase isoliert aus NaF(U)-Einkristall. Größe:  $\sim 10 \times 70 \times \sim 100 \mu$ .

Die konoskopische Untersuchung isolierter und noch im Verwachsungsverband befindlicher Gastlamellen ergab: Optisch-zweiachsig-negativ mit Orientierung der optischen Bezugsgrößen zur Morphologie gemäß Fig. 1. Die Achsenebene halbiert genau den spitzen Rhombenwinkel:  $n_\alpha$  = spitze Mittellinie = genau  $\perp$  auf der Rhombenebene (U-Tisch-Vermessung). Symmetrie der Gastphase mithin rhombisch (pseudo-hexagonal). Indiziert man die Rhombenebene als (001), so ergibt sich für das Achsenverhältnis  $a : b = 0,56$ . Mit diesen Unterlagen ließ sich die Indizierung der Röntgendiagramme der U-Gastphase widerspruchsfrei durchführen und die Zelle bestimmen (Tab. 1):

Tab. 1: Symmetrie und Zellendaten der Gastphase der NaF(U)-Mischkristalle

Symmetrie: rhombisch	$a : b : c = 0,559 : 1 : 1,784$
$a = 3,725 \pm 0,005 \text{ kX}$	$V = 294,7 \text{ kX}^3$
$b = 6,660 \pm 0,005 \text{ kX}$	$\rho_{\text{röntg.}} = 7,15$
$c = 11,88 \pm 0,02 \text{ kX}$	$\rho_{\text{pykn.}} \gtrsim 6,7$
$z = 2$	

Da es nicht gelang, Gastphase in genügender Menge für eine quantitative chemische Analyse zu isolieren und da es zweckmäßig schien, größere Kriställchen von ihr für eine anschließende Strukturuntersuchung zu züchten, wurden die bisherigen analytischen Untersuchungen durch Synthesereihen ergänzt (Kristallisation von Mischschmelzen aus NaF und Uransalz in wechselnden Mengen). Hierbei ergab sich für das Syntheseprodukt aus einer Mischschmelze mit Na : U = 1 : 1 genau dasselbe Röntgendiagramm und genau dieselbe Kristallmorphologie und -optik, wie für die Präparate V-III gefunden. Seine chemische Analyse führte recht genau auf die Formel:  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ , evtl. mit geringfügigem Austausch O—F.

Da das Fehlen stöchiometrischer Mengen von Fluor in der Gastphase überraschte, wurde eine weitere Synthesereihe mit  $\text{Na}_2\text{O}$  (statt NaF) und Uransalz in wechselnden Verhältnissen angesetzt. Sie ergab für das Kristallinat einer Mischschmelze Na : U = 1 : 1 tatsächlich das gleiche Röntgendiagramm und die gleiche optische Charakteristik, wie für die Mischschmelze NaF-Uranylsalz mit Na : U = 1 : 1. Die Gastphase im NaF(U)-Einkristall ist trotz des hohen NaF-Gehalts der Mutterschmelze (NaF : Uranylsalz  $\sim 95 : 5$ ) also ein einfaches oxydisches Uransalz ohne stöchiometrische F-Anteile.

Vergleicht man die in Tab. 1 aufgeführten Zellendaten der rhombischen Gastphase  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  mit jenen des kubischen Wirtkristalls ( $a = 4,62 \text{ kX}$ ), so erscheinen Gitterbeziehungen besonderer Art zunächst nicht erkennbar. Koordiniert man die beiderseitigen Zellen aber gemäß dem natürlichen Verwachsungsverband, also (111)-NaF // (001)-Gast, so ergeben sich, wie Tab. 2 zeigt, überraschend gute und typische „pseudodreidimensionale Gitteranalogien“ von der gleichen Art, wie bei allen bisherigen Fällen „partiell-isomorpher“ Mischbarkeit gefunden (5).

Tabelle 2

Affine Gitterelemente im „partiell-isomorphen“ Mischsystem NaF— $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ .

Wirt: NaF (kub.)	Gast: $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ (rhomb.)
(111) $\left\{ \begin{array}{l} [112] \cdot 2 = 11,32 \text{ kX} \\ [110] \cdot 2 = 6,53 \text{ kX} \end{array} \right.$	(001) $\left\{ \begin{array}{l} [100] \cdot 3 = 11,175 \text{ kX} \\ [010] = 6,66 \text{ kX} \end{array} \right.$
3. [111] = Lot auf (111) = 12,0 kX	[001] = Lot auf (001) = 11,88 kX
F - (111) = 74,0 $\text{kX}^2$	F - (001) = 74,5 $\text{kX}^2$
V - Zelle $\cdot 3 = 295,8 \text{ kX}^3$	V - Zelle = 295,8 $\text{kX}^3$

ferner (110)<sub>w</sub> affin (110)<sub>G</sub> affin (010)<sub>G</sub>.

Damit dürfte die strukturelle Grundlage und Deutung dieses zunächst befremdenden Mischsystems überzeugend gegeben und seine prinzipielle Zugehörigkeit zu den „partiell-isomorphen“ Mischsystemen (der Eisensalmiakgruppe,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Ponceaurot Phthalsäure-Methylrot, Pb-, Sr-, Ba-Nitrat-Methylenblau, KCl-PbCl<sub>2</sub> u. a.) erwiesen sein. In allen genannten Fällen bestehen also nicht nur einfache Netzanalogien (Epitaxie), sondern weit vollkommenere, nämlich eigenartige pseudodreidimensionale metrische und Impfbeziehungen. Diese können bei geringen Gastzusätzen zu extrem dispersem (bis herab zu quasi-molekularem) Einbau des Gastes in das Wirtgitter führen, so daß solche Systeme dann weder als streng einphasig noch als echt zweiphasig zu bezeichnen wären (pseudo-ein- bzw. -zwei-phasig). Bei gewaltsamem Einbau größerer Gastmengen liegen wesentliche Anteile allerdings in gröberer Form vor, so daß dann alle Dispersitätsgrade der Gastkomponente von quasi atomar bis mikroskopisch vorliegen können.

#### Schrifttum

- (1) Die Chemie, **57**, 29—44 (1944), (Isomorphieheft); desgl. Handwörterbuch d. Naturwiss., (2. Aufl.), V. Bd., S. 1128 (1934).
- (2) NEUHAUS, A.: Chem. d. Erde, **5**, 554 (1930), desgl. Z. Kristallogr., (A) **97**, 28 (1937) desgl. **97**, 112 (1937).
- (3) — Z. Kristallogr., (A) **104**, 197 (1942).
- (4) — Z. Kristallogr., (A) **103**, 297 (1941).



- (5) — Partiell-isomorphe Systeme, Z. Kristallogr., (A) **105**, 161—220 (1943).  
 (6) RECKER, K.: Diss. Bonn 1955.  
 (7) SPANGENBERG, K., & NEUHAUS, A.: Chem. d. Erde, **5**, 462 (1930). — desgl. SPANGENBERG, K.: Handwörterbuch d. Naturw., (2. Aufl.), X. Bd., S. 362 (1934).  
 (8) STRANSKI, J. N.: Z. phys. Chem., (Abt. A) **142**, 453 (1929).

#### H. V. PHILIPSBORN (Bonn): Der Biokristall.

Biokristall möchte ich jeden Kristall nennen, der sich in einem lebenden Organismus bildet, ohne Rücksicht auf die äußere Form wie: idiomorph, nichtidiomorph, Einkristall, Kristallaggregat, Form biologisch-funktionell-bedingt-artspezifisch-erbt (H. V. PHILIPSBORN, Fortschr. d. Mineral. 1953, **32**, 11, Bull. Soc. franç. Minéral. Crist. 1955, **78**, 267). W. J. SCHMIDT (Nachr. Gießener Hochschulg. 1953, **22**, 73 und mündliche Mitt. an H. SEIFERT 1957) möchte das Wort Biokristall nur in dem von HAECKEL (Die Kalkschwämme 1872, I., 377) geprägten engen Sinn: Form biologisch-funktionell-bedingt-artspezifisch-erbt verwendet sehen, wie z. B. für die aus Calcit-Einkristallen bestehenden ein- und mehrstrahligen spicula der Kalkschwämme. Aufgabe der Biokristallographie wäre überdies zweckmäßig die Erforschung der Silikose (s. hierzu H. SEIFERT: Ein allgemeines Prinzip der Biokristallographie, Naturw. 1956, **444**), Erforschung der als Test erzeugten Blutkristalle zum Nachweis von Blut u. a. J. BARAUD (Biocristallographie de l'os et de l'ossification, Bull. Soc. Franç. Minéral. Crist. 1953, **77**, 786) definiert: „La biocristallographie est l'étude de substances biologiques douées d'une structure cristalline ou pseudo-cristalline qui explique et conditionne leur rôle et leur comportement chez les êtres vivants.“

Alle im organismischen Milieu gewachsenen Kristalle sind ein Komplex aus kristallin aufgebauten und miteinander eingeschlossener organischer Substanz (sog. organisches Gerüst). Chemische Zusammensetzung und Art des morphologischen Einbaus der eingeschlossenen organischen Substanz sind noch sehr wenig erforscht. G. GASSER, K. BRAUNER, A. PREISINGER, dieser vom Mineralog. Inst. der Univ. Wien (Z. für Urologie 1956, **49**, 148), bestimmten bei Harnsteinen die Menge des organischen Gerüsts zu 3—5% und fanden: 10,4% N, 48,2% C, 7,5% H, 33,3% O, 0,53% S.

Bisher war es nicht gelungen, die Kristallform der pseudotetraedrischen Kristalle von Calciumoxalat-Monohydrat (Whewellit), Größe 6—8  $\mu$ , gebildet in den Blättern der Tollkirsche, zu deuten, letzter vergeblicher Versuch von R. HONEGGER (Diss. Zürich 1952). Mit Hilfe des neuen Universaldrehtisches der Fa. ZEISS-WINKEL mit stärkeren Objektiven als bisher gelang meiner Mitarbeiterin R. FREIN v. HODENBERG (Diss. Bonn 1956) die Bestimmung. Die Pseudotetraeder sind Kombinationen von  $(110) + (\bar{1}10) + (0\bar{1}1) + (0\bar{1}\bar{1})$  oder von  $(110) + (\bar{1}\bar{1}0) + (011) + (01\bar{1})$ . Es werden also r- und l-Formen gebildet, obwohl die Kristallart mkl. prism. ist. In holocedrischer Ausbildung kennt man die Kombination von m  $(110)$  und x  $(011)$  als synthetische Bildung. Es wird versucht, durch Zumischung von Pflanzenpreßsaft die Pseudotetraeder in vitro zu erzeugen. Die Messungen waren nur mit einem noch in der Entwicklung begriffenen sehr exakt arbeitenden Objektführer möglich, den die Fa. ZEISS-WINKEL zur Verfügung stellte. Schon ein Verschieben des Präparates um 1—2  $\mu$  macht die Messung von derartig kleinen Kristallen unmöglich. Der genannte neue Universaldrehtisch dürfte sich, sobald der neue Objektführer im Handel ist, auch in anderen Fällen bewähren, wo es gilt, sehr kleine, bisher nicht vermeßbare Kristalle zu bestimmen.

Sehr aktuell ist das biokristallographische Problem: welcher Prozentsatz des in die Lunge und in den Magen gelangten Sr-90 wird in den Apatit des Knochens und Zahns eingebaut? Wie lange dauert im Fall des Aufhörens einer Sr-90-Zufuhr der normale und der durch Medikamente und Ca-arme Ernährung geförderte Wiederausbau? Auch in die Ca-haltigen Kristallarten der Harnsteine und des Harnsediments, der Gallen- und Speichelsteine, der Stalolithen (Gleichgewichtssteinchen, beim Menschen aus Calcit) wird Sr-90 isomorph eintreten.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Unterstützung unserer biokristallographischen Untersuchungen.

K. DORNBERGER-SCHIFF (Berlin): **Zur Beschreibung der Symmetrie von Order-Disorder-Strukturen durch Gruppoiden.**

Unter den Strukturen, die aus 2-dimensional geordneten Schichten bestehen, die jedoch nicht periodisch angeordnet sind, sind neben solchen, bei denen diese Fehlordnung auf eine leichte Verschiebbarkeit der Schichten gegeneinander zurückzuführen ist, auch solche bekannt, bei denen die relative Lage benachbarter Schichten immer die gleiche ist. Die letztere Art von Strukturen, für die der Name OD-Strukturen vorgeschlagen wurde, kann durch 2 Postulate gegen andere Strukturen abgegrenzt werden. Dabei bezieht sich Postulat I auf mögliche partielle Deckoperationen, die eine Schicht in die Nachbarschicht überführen können, Postulat II auf Beziehungen zwischen verschiedenen Paaren benachbarter Schichten. Aus diesen Postulaten läßt sich ableiten, was für Familien von OD-Gruppoiden überhaupt auftreten können. Jede dieser Familien von Gruppoiden läßt sich (ähnlich wie jede Raumgruppe) durch ein entsprechendes Symbol charakterisieren.

J. ZEMANN (Göttingen): **Bestimmung der Kristallstruktur von Langbeinit nach der Methode des isomorphen Ersatzes.**

Langbeinit,  $K_2Mg_2(SO_4)_5$ , kristallisiert in Raumgruppe  $P2_13 - T^4$ ,  $a = 9,92_0 \text{ \AA}$ . Die Pattersonprojektion parallel  $[001]$  konnte wegen der relativ großen Projektionsdicke und des größenordnungsmäßig ähnlichen Streuvermögens aller Atome nicht gedeutet werden. Aus der gleichen Projektion des isotypen  $Tl_2Mn_2(SO_4)_3$  ( $a = 10,23_3 \text{ \AA}$ ) konnten jedoch die Lagen der positiven Gitterbestandteile leicht abgeleitet werden. Ihre Parameter wurden auf  $K_2Mg_2(SO_4)_3$  übertragen und die Struktur wurde durch Fourierverfeinerungen gelöst. Der R-Wert sank dabei für die  $hk0$ -Reflexe bis  $h^2 + k^2 = 173$  auf  $R = 0,148$ .

Parameter.

Atomart	Punktlage	x	y	z
4 K (1)	4 (a)	0.068	0.068	0.068
4 K (2)	4 (a)	0.297	0.297	0.297
4 Mg (1)	4 (a)	0.584	0.584	0.584
4 Mg (2)	4 (a)	0.850	0.850	0.850
12 S	12 (b)	0.625	0.467	0.268
12 O (1)	12 (b)	0.651	0.498	0.412
12 O (2)	12 (b)	0.754	0.488	0.196
12 O (3)	12 (b)	0.573	0.327	0.258
12 O (4)	12 (b)	0.521	0.557	0.213

Atomabstände und Koordinationspolyeder entsprechen den kristallchemischen Erwartungen.

Folgende weitere Doppelsulfate erwiesen sich nach Pulveraufnahmen als isotyp mit Langbeinit (nach Untersuchungen mit G. GATTOW):

	a (Å)		a (Å)
$K_2Zn_2(SO_4)_3$	9.92 <sub>5</sub>	$Rb_2Mg_2(SO_4)_3$	10.00 <sub>5</sub>
$K_2Co_2(SO_4)_3$	9.92 <sub>9</sub>	$Rb_2Co_2(SO_4)_3$	10.02 <sub>6</sub>
$K_2Mn_2(SO_4)_3$	10.11 <sub>1</sub>	$Rb_2Mn_2(SO_4)_3$	10.21 <sub>8</sub>
$(NH_4)_2Mg_2(SO_4)_3$	9.97 <sub>9</sub>	$Rb_2Cd_2(SO_4)_3$	10.38 <sub>2</sub>
$(NH_4)_2Mn_2(SO_4)_3$	10.19 <sub>2</sub>	$Tl_2Co_2(SO_4)_3$	10.03 <sub>3</sub>
$(NH_4)Cd_2(SO_4)_3$	10.35 <sub>0</sub>	$Tl_2Cd_2(SO_4)_3$	10.38 <sub>5</sub>

H. BETHGE (Halle Saale): **Über einige Beobachtungen zur Mikrostruktur von Steinsalzspaltflächen.**

Ausgehend von den Vorstellungen über die Realstruktur der Kristalle ist zu erwarten, daß sorgfältige Untersuchungen der Spaltflächen von Ionenkristallen Hinweise für die Existenz von Baufehlern und für ihre Mitwirkung bei der Kristallsplattung ergeben.

Für die lichtmikroskopische Beobachtung wurden die Kristalle mit Silber bedampft. Die dadurch bewirkte Erhöhung des Reflexionsvermögens bietet bei Anwendung von Auflicht-Hellfeld erhebliche Vorteile in bezug auf die Erkennbarkeit von Struktureinheiten lichtmikr. Größenordnung.

Zur elektronenmikroskopischen Abbildung mittels Abdruck wurden aus der Glimmentladung (in Benzoldampf brennend) niedergeschlagene oder durch Aufdampfung hergestellte Kohlefilme benutzt. Vor dem Aufbringen dieser Abdruckfilme wurden die Kristalle zur Kontraststeigerung bei der Abbildung mit Schwermetallen bzw. Schwermetalloxyden ( $\text{Pa}$ ,  $\text{PtO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ) schräg bedampft. Diese Schichten sind hinreichend strukturlos und ermöglichen eine förderliche Ausnutzung des Auflösungsvermögens des Elektronenmikroskopes. Auf die Schrägbedampfung ist besondere Sorgfalt zu verwenden, da bekanntlich sehr feine und kontrastarme Strukturdetails erst durch die dadurch hervorgebrachte Kontraststeigerung zur Abbildung kommen.

Die lichtmikr. Beobachtung bei mittleren Vergrößerungen vermittelt — ausgehend vom Anfangsort der Spaltung — den Eindruck recht dicht liegender Spaltstrukturen. Die Ausbildung der Spaltstufen ist von außerordentlicher Mannigfaltigkeit, eine Einordnung wegen der großen Mannigfaltigkeit allgemein sehr schwierig. Eine oftmals beobachtete Erscheinung sei jedoch hervorgehoben. Bei verunreinigten synthetischen Kristallen (die Verunreinigungen sind als Einlagerungen zu erkennen) weicht die Spaltstufe der Einlagerung aus, vielfach im Bogen um die Einlagerung herum.

Die elektronenmikr. Abbildungen mit einem Gesichtsfeld von optimal einigen  $10\ \mu$  (bei Verwendung von üblichen Netz-Objektträgern beträgt die Maschenweite nur etwa  $30\ \mu$ ) zeigen die zunächst etwas überraschende Tatsache, daß nur bei relativ wenigen der untersuchten Präparate Strukturen zu erkennen sind.

Bei den weitaus meisten Präparaten erscheinen die Spaltflächen „elektronenoptisch leer“. Im Vergleich zu den vorstehend beschriebenen lichtmikr. Beobachtungen folgt hieraus, daß zwischen den lichtmikr. sichtbaren Spaltstufen nicht noch solche submikroskopischer Abmessung in größerer Häufigkeit vorliegen. Die zwischen den Spaltstufen liegenden Bereiche sind von besonderem Interesse, da die in diesen Gebieten aufgefundenen Strukturen (keine Spaltstufen, sondern Strukturen, deren größte Abmessung wenige  $10\ \mu$  nicht überschreitet) möglicherweise zum Verständnis des Vorganges der Kristallsplattung beitragen. Diese Spaltstrukturen elektronenmikr. Größenordnung lassen sich durch wenige typische Strukturen beschreiben.

a) Schollenförmige Strukturen

In sonst ungestörten Kristallgebieten oftmals aufzufinden. Die schollenförmig begrenzten Bereiche haben eine Länge von wenigen  $\mu$ , die Breite liegt unter  $1\ \mu$ . In der Breite sind die Bereiche deutlich gewölbt, die Begrenzungen vielfach aus der umgebenden Ebene herausgehoben.

Die Deutung dieser Strukturen ist unklar.

b) Rißstrukturen

Hierbei handelt es sich um Strukturen, die linienförmig (Breite nicht über  $0,1\ \mu$ ) verlaufen und sich wahrscheinlich senkrecht zur Spaltfläche in den Kristall hinein fortsetzen. Längs ihrer Spur zeigen die Risse oft kavernenartige Verbreiterungen. Auf einigen Aufnahmen ist auch der Ausgangsort eindeutig als Baufehler zu beschreiben. Besonders bemerkenswert ist, daß mehrfach zum Riß äquidistante aus feinen Punkten (Größe und Abstand einige  $10\ m\mu$ ) bestehende Linien oder auch zum Riß äquidistant begrenzte mit feinen Punkten (Größe und Abstand wie bei den Linien) belegte Bereiche beobachtet wurden. Gelegentlich waren auch nur die kavernenartigen Verbreiterungen mit solchen Linien umgeben. Diese Beobachtungen machen wahrscheinlich, daß durch die Rißausbreitung Diffusionserscheinungen der atomaren Baufehler in der Umgebung des Risses ausgelöst werden, wobei diese zu größeren Baufehlern (den beobachteten Punkten) zusammenlaufen.



## c) Spaltfiguren

Diese schon früher beschriebenen Spaltstrukturen (Phys. Verh. 5, 174, 1954) sind dadurch ausgezeichnet, daß durch sehr fein abgebildete Linien Bereiche begrenzt werden, die in der Regel die Form einer mehrfachen Verzweigung haben. Die Länge der einzelnen Zweige beträgt einige  $10\ \mu$ , die Breite  $1-2\ \mu$ . Es liegt nahe, das durch die Spaltfigur umschriebene Gebiet als ein durch den Spaltvorgang gegenüber der Umgebung verändertes Kristallgebiet zu beschreiben. Nimmt man an, daß dieses Kristallgebiet eine plastische Deformation (Gleitung) erfahren hat, so folgt hieraus die Deutung der „Spaltfiguren“ als Versetzungsringe. Hierfür sprechen auch Aufnahmen, bei denen aus einem Knick eines Zweiges der Spaltfiguren vor einem Hindernis (grober Baufehler) auf eine Reflexion der sich ausbreitenden Versetzung geschlossen werden kann.

Zusammenfassend darf ausgedrückt werden, daß es sinnvoll erscheint, elektronenmikr. Untersuchungen zur Frage der Realstruktur und zur Klärung der störungsempfindlichen Eigenschaften durchzuführen. Für weitere Untersuchungen wird die Ausarbeitung von Ätzverfahren mit einer Entwicklung von Ätzstrukturen elektronenmikr. Größenordnung für besonders wichtig erachtet. Mit solchen Ätzverfahren sollte zu entscheiden sein, ob auf bei üblichen Abbildungsmethoden „elektronenoptisch leer“ erscheinenden Bereichen noch Strukturen (z. B. Mosaikstruktur) zu „entwickeln“ sind. Die zuerst von AMELINCKX angewendeten Verfahren zur kristallographisch orientierten Ätzung an Ionenkristallen (die Ätzgrube wird mit einer durchstoßenden Versetzung identifiziert) konnten bei eigenen elektronenmikr. Untersuchungen an geätzten NaCl-Spaltflächen für die vorstehend skizzierten Fragestellungen noch nicht befriedigen.

Eine ausführliche Veröffentlichung mit dem entsprechenden Bildmaterial ist in der Zeitschrift für Kristallographie vorgesehen.

---

W. HOPPE (München): **Molekülstruktur und thermische Unordnung in Kristallen.**

Die Streuung von Röntgen-Strahlen an thermisch bewegten Molekülen in Kristallen stellt, wie der Autor zeigen konnte, eine gewisses Gegenstück zur Streuung an Gasen dar; die geringere Beweglichkeit und die starre Kopplung der Bausteine im Gitter müssen allerdings in der Theorie entsprechend berücksichtigt werden. Die mathematische Behandlung beruht wie die Faxen-Waller-Lavalsche Theorie des einatomigen Gitters auf der Bornschen Gitterdynamik. Man kann zeigen, daß die diffuse Streuung in der Nähe reziproker Kristallgitterpunkte von den elastischen Eigenschaften des Kristalles abhängt. In größerer Entfernung setzt sie sich inkherent aus mehreren Komponenten zusammen, die in ihrer Intensität durch das Quadrat eines strukturellen Faktors bestimmt werden, welcher als eine phasenabhängige Summation der Fouriertransformierten der Moleküle aufgefaßt werden kann. Die Phasenfaktoren der Summation hängen dabei von den einzelnen Komponenten ab und können in gewissen Fällen (pseudoakustischer Fall) berechnet werden. Im allgemeinen genügt aber wegen der Inkohärenz der Komponenten bereits eine Näherungsformel für die strukturelle Auswertung.

Es wurden Beispiele von Strukturbestimmungen gegeben (vgl. hierzu auch die Arbeiten in Naturwiss., 42, 484 (1955), Z. Krist., 107, 434 (1956), 107, 451 (1956), Acta cryst., 9, 770 (1956), Z. Krist., 108 (1957) im Druck).

---

B. ECKSTEIN (Berlin): **Optische Bestimmung der Fehlordnungsenergie in Quarz.**

Die Fehlordnungsenergie polarer und semipolarer Kristalle wird i. a. durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt, wobei durch zusätzliche Variation des Fehlordnungsgrads (chemische Aktivierung oder Einfrieren thermodynamischer Fehlordnung) die Einflüsse von Trägerzahl und -beweglichkeit getrennt werden müssen. — Experimentell einfacher ist die Bestimmung aus der optischen Absorption im Ausläufergebiet, die nur durch die Konzentration der Fehlstellen gegeben ist. Unter der Annahme, daß jeder Gitterfehler Anlaß zu einem absorptionsfähigen „Zentrum“ geben kann, werden

Absorptionskonstante  $K$  und Fehlordnungsgrad proportional. Die Oszillatorenstärke der betreffenden Übergänge bestimmt den Proportionalitätsfaktor und hebt sich in der Auswertung heraus. — Die Absorptionskonstante ist dabei sinngemäß als „integraler“ Wert über die gesamte Breite der Absorptionsbande aufzufassen, gegebenenfalls unter Berücksichtigung thermischer Verbreiterungen und Verschiebungen der Bande.

Experimentell ist das optische Verfahren den gleichen Fehlerquellen unterworfen wie die elektrische Methode. Die irreversiblen Baufehler führen zu Komplikationen, wenn sie nach Zahl oder Konstitution nicht temperaturunabhängig sind; doch lassen sich ihre Einflüsse durch Messung über hinreichend große Temperatur- und Wellenlängenbereiche i. a. ohne Schwierigkeiten eliminieren. — Für die Fehlordnungsenergie ist bereits mit einfachen Methoden eine Genauigkeit von etwa 10% erreichbar, die sich bei etwas größerem Aufwand beträchtlich steigern läßt.

Die Messungen wurden erstmalig durchgeführt an natürlichen Quarzen verschiedener Herkunft im gesamten Temperaturbereich zwischen Zimmertemperatur und Schmelzpunkt (ECKSTEIN, Z. phys. Chem., **204**, 357 (1955)). Sie ergaben im Sichtbaren und im nahen UV Abhängigkeit der Absorption überwiegend von irreversiblen Baufehlern; im fernen UV dagegen ist der Einfluß der irreversiblen Gitterfehler oberhalb etwa 800° C gegenüber der thermischen Fehlordnung zu vernachlässigen. In diesem Bereich bestimmt sich aus

$$K = K(T) = \text{const } n_f/n_0 = \text{const}' \exp(-W/2kT)$$

die Fehlordnungsenergie  $W$  zu etwa 1,5 eV. — Dicht unterhalb des Schmelzpunkts nimmt der Fehlordnungsgrad etwas rascher zu, als dem Exponentialgesetz entspricht, ein Effekt, der auch aus den Leitfähigkeitsmessungen bekannt ist und meist als Abnahme der Fehlordnungsenergie gedeutet wird. KURNICK (J. chem. Phys., **20**, 218 (1952)) dagegen nimmt an, daß es sich um die Einstellung eines Schottky-Gleichgewichts neben der Frenkel-Fehlordnung handelt. Wegen der exponentiellen Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Temperatur nimmt die zur Einstellung des Schottky-Gleichgewichts benötigte Zeit exponentiell mit  $T$  ab, so daß die Kurnicksche Deutung für Kristalle mit Frenkel-Fehlordnung wie die Silberhalogenide und Quarz nicht unplausibel erscheint.

Der relativ niedrige Wert der Fehlordnungsenergie erklärt sich aus dem semipolaren Bindungstyp von Quarz. In reinen Ionenkristallen sind aus räumlichen, in reinen Valenzkristallen aus energetischen Gründen („Deformation der Valenzwinkel“, energetisch ungünstige Elektronenkonfiguration) hohe Werte der Fehlordnungsenergie zu erwarten. Bei Quarz mit etwa 50% polarem Bindungsanteil wirkt die valenzmäßig niedrige Koordination (große Zwischengitterplätze) mit der Möglichkeit energetisch günstiger Elektronenkonfiguration zusammen. So ergibt sich insgesamt ein Wert der Fehlordnungsenergie, der durch seinen geringen Betrag in scheinbarem Widerspruch zu dem hohen Schmelzpunkt steht.

Die Messungen werden fortgesetzt unter besonderer Berücksichtigung der Beziehungen zwischen Bindungstyp und Fehlordnungsenergie.

#### H. PEIBST (Berlin): Vergleichende elektrische und optische Messungen an natürlichen CaF<sub>2</sub>-Kristallen.

Zur Klärung der Zusammenhänge zwischen Thermolumineszenz, Verfärbung und Leitfähigkeit wurden Messungen an natürlichen CaF<sub>2</sub>-Kristallen verschiedener deutscher Vorkommen durchgeführt. Die dabei gewonnenen Ergebnisse werden, soweit sie Allgemeingültigkeit besitzen, am Beispiel eines aus Oberkirch/Baden stammenden Kristalles referiert.

Im einzelnen wurden gemessen: Das Absorptionsspektrum, die temperaturabhängige Dunkelleitfähigkeit, die Photoleitfähigkeit, das Thermolumineszenzspektrum und die Temperaturabhängigkeit der Thermolumineszenz, die Glow-Kurven der Thermolumineszenz und das Fluoreszenzspektrum.

### Ergebnisse:

Die Dunkelleitfähigkeit ergibt in logarithmischer Darstellung über  $\frac{1}{T}$  eine Kurve, die sich aus zwei Geraden unterschiedlichen Anstieges zusammensetzt. Durch Tempern geht die Leitfähigkeit zurück, um nach etwa 24 Stunden einen konstanten, reproduzierbaren Wert anzunehmen. Polarisierungseffekte konnten nicht beobachtet werden.

Eine Photoleitfähigkeit ließ sich wegen zu geringer Empfindlichkeit der benutzten Meßapparatur nicht nachweisen, wenn bei Zimmertemperatur gearbeitet wurde. Lichteinstrahlung zwischen 400 und 600 m $\mu$  bei gleichzeitiger Erwärmung führte zur Erhöhung der Dunkelleitfähigkeit um 2 bis 5%.

Das Absorptionsspektrum zeigte Maxima bei 340, 400 und 600 m $\mu$  sowie weitere Anstiege im fernen UV und Infrarot. Die Intensität der Verfärbung war sehr unterschiedlich.

Das Thermolumineszenzspektrum setzt sich, soweit dies bei der wegen der schwachen Intensität benutzten Spaltbreite erkennbar ist, aus diskreten Linien zusammen. Die Intensität der Linien ist von unterschiedlicher Temperaturabhängigkeit.

Im Gegensatz zur Thermolumineszenz weist das Spektrum der Fluoreszenz eine ausgesprochene Bandennatur auf.

Die Glow-Kurvenmessung ergibt nicht die übliche Glockenkurve, was offenbar auf die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Liniensysteme des Thermolumineszenzspektrums zurückzuführen ist.

### Auswertung:

Wird das Absorptionsmaximum bei 400 m $\mu$  als F-Zentrum angesehen, so berechnet sich daraus eine thermische Dissoziationsenergie von 2,42 eV. In Übereinstimmung damit erhält man aus dem Anstieg der Leitfähigkeit unter Annahme von N-Leitung eine Haftstellentiefe von 2,40 eV. Ein entsprechender Wert — 2,5 eV — läßt sich weiterhin aus dem Anfangsanstieg der Glow-Kurven bestimmen. Eine Auswertung der Glow-Kurve nach der üblichen Methode — Ermittlung der Dissoziationsenergie aus dem Maximum — führt zu abweichenden Ergebnissen.

Im Zusammenhang mit der Berechnung der Haftstellentiefe des F-Zentrums ist es möglich, die Dissoziationsenergie eines F'-Zentrums zu bestimmen. Man erhält 0,41 eV aus dem Absorptionsspektrum und 0,5 eV aus dem Anfangsanstieg der Leitfähigkeit.

### G. KUNZE (Darmstadt): „Innere Gestaltanalyse“.

Bei streng monochromatischer und focussierter Röntgenstreuung wird die äußere Gestalt eines (begrenzten) Kristalles quantitativ in der Umgebung der reziproken Gitterpunkte abgebildet, wenn man von einer Mosaikverbreiterung der Reflexe im Weitwinkelgebiet und Absorptionseffekten absieht. Demgemäß läßt sich die äußere Gestalt aus der Feinstruktur dieser Reflexe bestimmen. Eine vollständige Strukturanalyse erfordert die Auswertung sämtlicher Weitwinkelreflexe, da sie allein in der Lage sind, über die wirksamen Phasen zwischen den Atomen im Innern und daher auch über ihre innere Anordnung in allen Einzelheiten Auskunft zu geben. Im Kleinwinkelgebiet dagegen sind die Phasen zwischen den Atomen unwirksam, der Kristall verhält sich hier wie eine homogene Elektronenwolke mit äußerer Gestalt, die sich wie zuvor analysieren läßt. Die innere Periodizität der „Wolke“ spielt hierbei also keine Rolle. Daher kann man auch die äußere Gestalt einer willkürlich geformten, nicht notwendig einfach zusammenhängenden Partikel (Röllchen, Hohlkugel, ...) aus dem Kleinwinkelbeugungsbild ablesen. Dasselbe gilt auch für innere (vor allem „gesetzmäßige“) Baustörungen wie Versetzungen, Lücken usw., soweit sich die Lineardimensionen dieser Störungen in diesem Beugungsgebiet auswirken und nicht von äußeren Gestaltfaktoren überlagert werden. Dies tritt dann ein, wenn die betreffenden Lineardimensionen in der gleichen Größenordnung wie die der äußeren Gestalt liegen. Im letzteren Fall ist eine Kleinwinkelanalyse kaum durchführbar. Es gibt jedoch außerhalb des eigentlichen Kleinwinkelgebietes sich bis über die Schwelle des Weitwinkelgebietes erstreckende Zonen mit Beugungserscheinungen, die eine „innere Gestaltanalyse“



gestatten. Unter „innerer Gestalt“ soll dabei die Gestalt von Atomnetzen innerhalb einer Elementarzelle (soweit es sich um Kristalle, vor allem solche mit Überstrukturen, handelt) verstanden werden. Das Verfahren läuft darauf hinaus, möglichst alle Atome einer Zelle, für die sich entsprechend der Eigensymmetrie ihrer Anordnung jeweils ein gemeinsamer geometrischer Ort definieren läßt, bei der Berechnung der gestreuten Amplitude auf geeignete Weise zusammenzufassen. Bei normalen Strukturen geschieht dies mit den Punktlagen der Raumgruppen, bei Überstrukturen jedoch ist oft eine großzügigere Zusammenfassung größerer Atomgruppen auf der Basis ihrer Eigensymmetrie zweckmäßig, da sich die gemeinsame Wirkung aller Atome einer Gruppe auf das Beugungsbild leichter übersehen läßt als die Summe der Wirkungen der einzelnen Atome.

Es seien  $g_a(r)$  bzw.  $p_a(r)$  eine äußere Gestalt- bzw. Übergitterpunktfunktion und  $g_i(r)$  bzw.  $p_i(r)$  eine innere Gestalt- bzw. innere Gitterpunktfunktion, wobei jeweils die zweite durch die erste begrenzt wird, ferner  $G_a(r^*)$  bzw.  $P_a(r^*)$  und  $G_i(r^*)$  bzw.  $P_i(r^*)$  ihre Fouriertransformierten ( $r = (x, y, z)$  bzw.  $r^* = (x^*, y^*, z^*)$  Ortsvektoren im physikalischen bzw. Fourierraum). Dann wird die gestreute Amplitude nach dem Faltungstheorem

$$A(r^*) = F \cdot \widehat{P_i G_i}(r^*) \cdot \widehat{P_a G_a}(r^*), \quad (1)$$

worin  $F$  die Atomformamplitude der zusammengefaßten (gleichartigen) Atome ist oder auch selbst hinwiederum die Fouriertransformierte einer ganzen Atomgruppe sein und durch eine weitere Faltungsoperation dargestellt werden kann.

Im Falle linearer Ketten //  $x$  aus je  $n_i$  Atomen mit dem äquidistanten Abstand  $a = \delta \mathfrak{A}$  und  $n_i \delta < 1$ , von denen sich  $N$  längs der  $x$ -Achse überperiodisch anordnen (Überperiode  $\mathfrak{A}$ ), erhält man bei Normierung von  $x$  bzw.  $x^*$  auf  $|\mathfrak{A}| = A$  bzw.  $|\mathfrak{A}^*| = A^*$ :  $x = X \cdot A$  bzw.  $x^* = X^* \cdot A^*$  und bei Übergang zum Quadrat des Absolutbetrages von (1) den Ausdruck

$$|A(X^*)|^2 = |F|^2 \cdot \left( \frac{\sin n_i \delta \pi X^*}{\sin \pi \delta X^*} \right)^2 \cdot \left( \frac{\sin N \pi X^*}{\sin \pi X^*} \right)^2. \quad (2)$$

Der letzte Faktor hiervon sät die reziproken Übergitterreflexe bei  $X^* = \pm H - 0, 1, 2, \dots$  mit dem Gewicht  $N^2$ . Er wird vom zweiten Faktor, dessen Hauptmaxima bei  $X^* = h/\delta$  mit  $\pm h = 0, 1, 2, \dots$  liegen, moduliert, so daß sich im Fourierraum eine Schwebung mit durchweg gleichen Schwebungsbäuchen ausbildet, für die die innere Gestalt  $g_i(x)$  verantwortlich ist. Ihre Amplitude lautet hier speziell

$$G_i(X^*) = \exp \left\{ -2\pi i X^* \left( X_0 + (n_i - 1) \frac{\delta}{2} \right) \right\} \cdot \frac{\sin n_i \pi \delta X^*}{\pi \delta X^*}. \quad (3)$$

( $X_0$  = Nullpunkt des physikalischen Raumes). Durch sie wird die „Schwebungsbreite“ bestimmt und damit auch ein gruppenhaftes Auftreten von Übergitterreflexen im Gebiet der Schwebungsbäuche hervorgerufen. Der Schwebungsbau vom Nullpunkt des Fourierraumes unterscheidet sich in nichts von denen seiner Umgebung oder der des Weitwinkelgebietes.

Diese Verhältnisse ändern sich jedoch sofort, wenn man nicht lineare, sondern gekrümmte Atomketten aus je  $n_i$  Atomen wie zuvor überperiodisch längs  $x$  anordnet; hier wird der Nullpunkt gegenüber allen anderen Schwebungsmaximi bei  $X^* = h/\delta$  ausgezeichnet. Es genügt hierzu eine Betrachtung von  $g_i$ . Definiert z. B. eine in den Winkel- und Ortskoordinaten separierbare innere Gestaltfunktion  $g_i(r) = g_i(r, \varphi) = g_i'(r) \cdot g_i''(\varphi)$  als geometrischen Ort für die Lage einer Gesamtheit von Atomen ein Kreisbogenstück vom Öffnungswinkel  $2\omega$ :  $g_i''(\varphi) = 1$  innerhalb und 0 außerhalb der Verteilung, so tritt bei nicht zu kleinem  $r$  in der Umgebung des Kleinwinkelgebietes für die gestreute Amplitude ebenfalls eine Separation ein, derzufolge die Atome in ihrer Gesamtheit nur innerhalb eines Bisektors vom Öffnungswinkel  $2\omega$  „strahlen“ können. Im verbleibenden Bisektor  $180^\circ - 2\omega$  tritt vollständige (innere Gestalt-) Auslöschung ein (Schatten). Ähnliche Beugungserscheinungen lassen sich auch für andere innere Gestaltfunktionen angeben. Bei der gewellten Struktur des Antigorits<sup>1)</sup> ergibt sich aus der bisektoriellen Anordnung der Überstrukturreflexe bei (000), (001) und (002) ein Krümmungsradius seiner „materiellen“ Atomwellen  $r_1 > 45 \text{ \AA}$  und bei einer Verfeinerung der Rechnung  $r_1 \approx 70 \text{ \AA}$ . Er deckt sich praktisch mit dem bei der Fourier-

synthese gefundenen Wert  $r_1 \approx 73 \text{ \AA}$ . Man sieht hieraus, wie wertvoll die Betrachtungen mit inneren Gestaltfunktionen als Vorstufe für eine vollständige Strukturbestimmung sein können.

Es besteht bei diesen Erscheinungen eine direkte Analogie zu den in der Optik des Sichtbaren bekannten „Lichtfächern“ von polygonal (auch krummlinig) begrenzten Öffnungen in einem Schirm (Fresnel'sche Theorie von Licht und Schatten <sup>2)</sup>). Zwischen den Lichtfächern liegen Schattengebiete, in denen sich alle Bündel der Öffnung durch Interferenz gegenseitig auslöschen. Experimentelle Hinweise zu diesen Erscheinungen findet man u. a. auch bei WHITTAKER <sup>3)</sup>, der sich mit kreisbogenförmigen Lochsystemen optische Transformierte herstellte.

#### Schrifttum

- (1) KUNZE, G.: Z. Krist., **108**, 82 (1956).
  - (2) Siehe z. B. bei A. SOMMERFELD, Theoretische Physik Bd. IV. — Dieterich'sche Verlagsbuchhandlung, Wiesbaden 1950, S. 239.
  - (3) WHITTAKER, E. J. W.: Acta Cryst., **8**, 265 (1955).
-

## Abhandlungen

### Zu einigen Problemen der Fehlordnung in Kristallen

Von BRIGITTE ECKSTEIN, Berlin

Vor rund 30 Jahren führte SMEKAL den Begriff der „strukturempfindlichen“ (besser „störungsempfindlichen“) Eigenschaften in die Festkörperphysik ein, um die in einigen recht speziellen Problemen auftretenden Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment zu überbrücken. Seither zeigte sich die überragende Bedeutung der „Baufehler“ bei den verschiedensten Problemen der Kristallphysik; die unterschiedlichsten, sehr weit spezialisierten Gebiete lieferten Material über die Eigenschaften der Realkristalle. Dementsprechend zeigt sich ein gewisser Mangel an Koordinierung sowohl der Arbeitsmethoden und -hypothesen wie der Einzelergebnisse, so daß es sinnvoll erscheint, auf einige häufig vernachlässigte Gesichtspunkte in der Physik der Fehlstellen hinzuweisen.

#### 1. Der Teilchenradius bei Problemen der Fehlordnung

Mit der Entwicklung des Begriffs der „Atom-“ bzw. „Ionenradien“ von einem rein geometrischen zu einem überwiegend energetischen Problem sollte auch für Fragen der Kristallfehlordnung die überwiegend geometrische Betrachtungsweise überwunden sein. — Dem Begriff des Atomradius liegt zunächst das recht grobe Modell des Atoms als „starrer Kugel“ zugrunde; der Kristall wird aufgefaßt als eine dichte Packung derartiger Kugeln. Nach den Ergebnissen der Quantenmechanik entspricht die Materieverteilung in den peripheren Atombezirken diesem Bild jedoch keineswegs, sondern könnte eher mit der kontinuierlichen Dichteabnahme der Erdatmosphäre gegen den Weltraum verglichen werden. Die Elektronenhülle, noch nach der Bohrschen Vorstellung aufgebaut aus „punktförmigen“, auf wohldefinierten Bahnen den Kern umlaufenden Elektronen, wird beschrieben durch eine Dichteverteilung, deren Abfall nach außen stetig erfolgt und die erst „im Unendlichen“ verschwindet. Während das Bohrsche Modell noch die sinnvolle Definition des Atom„radius“ — etwa als Radius der äußersten Elektronenbahn — gestattete, ist dem modernen Modell rein geometrisch überhaupt kein Radius zuzuordnen. Die in der Quantenmechanik als „Atomradius“ bezeichnete Größe ist durch den Ort des Maximums der  $\psi$ -Funktion gegeben und kann nicht als ein „geometrischer Radius“ im Sinne einer Begrenzung der Partikel aufgefaßt werden. Damit scheint es zunächst keine Möglichkeit zur sinnvollen Definition eines Atomradius zu geben.

Diese Schwierigkeit ist jedoch lediglich durch unsere zu groben Vorstellungen von den Eigenschaften der Materie bedingt, speziell durch das



unserem Denken zu fest verhaftete Bild des Atoms als „starrer Kugel“ und der damit verbundenen Überbewertung „geometrischer“ Gegebenheiten. Trotz der modernen physikalischen Erkenntnisse wird auch heute noch weitgehend „Undurchdringlichkeit“ implizit als Charakteristikum der Materie angesehen. Tatsächlich ist jedoch, wie etwa die Streuversuche mit Korpuskularstrahlen zeigen, Materie nie schlechthin „undurchdringlich“; es treten lediglich bei Annäherung zwischen Elementarteilchen Abstoßungskräfte auf, die je nach der Natur der Partner mehr oder weniger steil mit abnehmendem Abstand wachsen. Die zwischen zwei Teilchen „erreichbare“ Annäherung — durch die im Modell der starren Kugeln der Teilchenradius ja gegeben ist — wird damit bestimmt durch Natur und Energie des „anfliegenden“ Teilchens. Dem entspricht die moderne Konzeption, die auf vielen Gebieten bereits den Teilchenquerschnitt durch den Begriff des „Wirkungsquerschnitts“ ersetzt hat und damit seine Abhängigkeit von Natur und Energie des Stoßpartners berücksichtigt.

In der Kristallphysik sind die „Partner“, gegen die der Wirkungsquerschnitt eines vorgegebenen Atoms oder Ions zu bestimmen ist, weitgehend ähnlich, weisen jedenfalls wesentlich geringere Unterschiede untereinander auf als etwa die verschiedenen Elementarteilchen. Auch die kinetische Energie der Partner — im wesentlichen bestimmt durch den für die Festkörper verfügbaren Temperaturbereich — variiert nur in geringen Grenzen. So ergeben sich für einen betrachteten Baustein im gesamten Bereich der Kristallchemie nur wenig differierende Wirkungsradien, während sein Wirkungsradius etwa gegenüber  $\alpha$ -,  $\beta$ - oder Neutronenstrahlen um Größenordnungen variieren kann. In erster Näherung resultiert daher ein annähernd konstanter „kristallographischer“ Wirkungsradius, der nur wenig vom jeweiligen Partner abhängt, also als charakteristisch für den Baustein betrachtet werden und unter gewissen Vorbehalten mit dem „geometrischen“ Radius identifiziert werden kann. Er ist eine energetisch bestimmte Größe und ergibt sich aus dem Kraftgesetz der Wechselwirkung zwischen den Bausteinen.

Zunächst scheint es plausibel, die Radiensumme zweier Bausteine im Gitter mit ihrem Gleichgewichtsabstand zu identifizieren, wobei, um die Temperaturabhängigkeit zu eliminieren, auf den Teilchenabstand für  $T \rightarrow 0$  zu extrapolieren wäre. Sinnvoller ist jedoch eine Definition aus dem steilen Anstieg des Abstoßungsasts im Kraftgesetz. Dieser erfolgt z. B. für die Alkalihalogenide etwa mit  $1/r^9$ , also tatsächlich hinreichend steil, wobei allerdings immer noch eine gewisse Willkür bei der Definition des „Radius“ in Kauf genommen werden muß. Erst bei „unendlich steilem“ Anstieg, d. h. beim Vorliegen einer Unstetigkeit, wäre eine völlig willkürfreie Definition möglich. Die geometrische Vorstellung begrenzter Körper setzt ja implizit unstetige Änderungen — etwa der Materiedichte oder der Abstoßungskräfte — voraus. Derartige Unstetigkeiten treten in der Realität nicht auf, können jedoch mit hinreichend schnellen Änderungen angenähert werden; Teilchen mit sehr steilem Abstoßungsast im Kraftgesetz verhalten sich (angenähert) wie „geometrische“ Gebilde. Für Teilchen mit schwach abstandsabhängigem Kraftgesetz — etwa Elektronen mit einer wechselseitigen Abstoßung proportional  $1/r^2$  — existiert keine dem geometrischen

Radius analoge oder vergleichbare Größe [1]. Bei ihnen ist eine Unterteilung des Kraftgesetzes in die „weitreichenden Wechselwirkungskräfte“ und den (quasi-) „geometrischen“ Radius nicht möglich, wie sie bei Wechselwirkung von Atomen untereinander wegen der sehr unterschiedlichen Steilheit von Anziehungs- und Abstoßungskast nicht nur zweckmäßig, sondern physikalisch durchaus gerechtfertigt ist.

Besonders problematisch wird die Frage der „Radien“ beim Auftreten von Valenzbindungen zwischen den Bausteinen. Da die Bindung vermittelnden Elektronenpaare stellen Materiebrücken dar, die beiden Atomen gemeinsam sind; beide Bausteine überschneiden sich („Überlappung“) und die Summe der „eigentlichen“ Teilchenradien wird größer als der Teilchenabstand. Zudem weicht die Dichteverteilung sehr deutlich von der Kugelsymmetrie ab: bei konstantem Abstand vom Kern wird die Dichteverteilung eine Funktion des Azimuts und nimmt in einigen ausgezeichneten räumlichen Richtungen deutliche Maxima an (grob anschaulich gesagt hat das valenzmäßig gebundene Atom nicht „Kugelgestalt“, sondern trägt in einigen, gesetzmäßig durch die Konfiguration bestimmten Richtungen „Auswüchse“<sup>4)</sup>). Beim Aufbau des Gitters bilden diese „Auswüchse“ die Elektroneubrücken zwischen den Atomen, diese lagern sich also so, daß je zwei „Stacheln“ sich überlappen und so die Bindung bewirken. Eine „dichteste Packung“ derartiger Gebilde weist entsprechend „Hohlräume“ — Zwischengitterplätze — auf, deren „Radien“ deutlich größer sind als bei einer entsprechenden Packung von Kugeln. Gerade Valenz- oder semipolare Kristalle werden daher deutliche Abweichungen von der Additivität der Radien bzw. Mischkristallbildung unter Volumendefekt erwarten lassen, und zwar nicht nur wegen der niedrigen Koordination, sondern eben aus dieser Abweichung vom Modell dicht gepackter Kugeln. Während bei Ionenbindung das Kugelmodell recht brauchbar ist, wird die Anwendbarkeit der geometrischen Bilder bei Valenzbindungen ausgesprochen fragwürdig. Für das gesamte Gebiet der Ionenkristalle können „Teilchenradien“ sinnvoll definiert und benutzt werden, mit zunehmendem Übergang zu homöopolarer Bindung sind steigende Abweichungen von der Goldschmidtschen Regel und ihren Folgerungen zu erwarten.

Der kristallographische Ionenradius — erklärbar durch ein Kraftgesetz — hängt letzten Endes von den Austauschintegralen bei der Überlappung der Elektronenhüllen ab. Die Abhängigkeit der Austauschintegrale von der jeweiligen Elektronenkonfiguration der wechselwirkenden Atome bestimmt damit auch die Abhängigkeit des Teilchenradius vom jeweiligen Partner. Gegenüber Bausteinen mit ähnlicher Elektronenkonfiguration sind die Austauschintegrale und damit die Teilchenradien praktisch gleich, was der kristallchemischen Erfahrung entspricht. Eine Änderung des Elektronenstands der Partner kann jedoch die Wechselwirkung tiefgreifend modifizieren, erinnert sei nur an chemische Verbindungen, die im (spektroskopischen) Grundzustand instabil, in angeregten Zuständen dagegen existent-

<sup>4)</sup> Eine derartig grobe Interpretation der Dichteverteilung als einer „Gestalt“ des Atoms ist natürlich mehr als anfechtbar und sollte lediglich als ein Hilfsmittel unserer Anschauung aufgefaßt werden.

fähig sind. Bei hinreichender Änderung der Elektronenkonfiguration (wie sie allerdings in Festkörpern kaum zu erwarten ist) kann also eine Abstoßung sogar in Anziehung übergehen.

Änderungen der Elektronenkonfiguration eines Bausteins bedingen damit nicht nur Änderungen seines eigenen „Radius“, sondern auch Radienänderungen seiner Baupartner, die bei höherer Meßgenauigkeit merklich werden. Da in verschiedenen Gittertypen bzw. Koordinationen unterschiedliche Elektronenzustände vorliegen, sind Abhängigkeiten des Radius von Gittertyp und Koordination — wie sie auch der Erfahrung entsprechen (2), (3) — von vornherein zu erwarten. Die vielfachen Abweichungen von der Goldschmidtschen Regel sind so zu deuten: der Einfluß der Koordination, meist sehr summarisch durch „unterschiedliche Polarisierung“ — im Sinn einer dadurch bewirkten Deformation — des Bausteins erklärt, beruht letzten Endes auf der Änderung des Austauschintegrals bei Änderung der Elektronendichterverteilung. — „Der Radius“ eines Teilchens ist damit immer nur in erster Näherung, und selbst dann nur bei vergleichbaren „Umgebungen“, für den Baustein spezifisch; bei genauerer Betrachtung darf der Einfluß des umgebenden Gitters nicht vernachlässigt werden (4).

Damit ergeben sich die Grenzen der geometrischen Betrachtungsweise vor allem für Fragen der Kristallbaufehler. Ein fehlgeordneter Gitterbaustein, etwa auf einem Zwischengitterplatz, hat in den meisten Fällen eine gegenüber seinem normalen Gitterplatz deutlich veränderte Umgebung, wird also auch einen veränderten „Radius“ aufweisen. Umgekehrt modifiziert er selbst die Umgebung für seine neuen Nachbarn, so daß der „Radius des Zwischengitterplatzes“ selbst davon abhängig wird, ob und durch was für einen Baustein der Platz besetzt ist. Entsprechendes gilt bei der Substitutionsfehlordnung, bei der ebenfalls der Radius des substituierenden Bausteins und der des von ihm besetzten Gitterplatzes vom „Normalradius“ abweichen werden. „Geometrische“ Betrachtungen müssen also bei Fragen der Fehlordnung auch in Ionengittern mit großer Vorsicht angewandt werden; bei Benutzung der Radien, die für andere Umgebungen der Bausteine ermittelt wurden, können sich völlig falsche Werte für Möglichkeit bestimmter Fehlordnungstypen bzw. die mit ihnen verbundenen Gitteraufweitungen oder Diffusionskoeffizienten ergeben. — Die größten Abweichungen von den „geometrischen“ Werten sind natürlich in Valenz- bzw. semipolaren Gittern zu erwarten. Hier treten auch erfahrungsgemäß die deutlichsten Abweichungen von der GOLDSCHMIDTSchen oder VEGARDSchen Regel auf, was nur der allgemeinen Tatsache entspricht, daß in Valenzgittern die Annäherung durch Kugelpackungen ein zu grobes Verfahren darstellt.

Rein theoretisch läßt sich über den „Radius“, der einem bestimmten Ion in einer vorgegebenen Umgebung zukommt, nur schwer eine Aussage machen. Berechnungen der Elektronendichteverteilung sind schon für ungestörte Gitter bei komplizierteren Strukturen nicht einfach, die gestörten Gitter bereiten noch wesentlich größere rechnerische Schwierigkeiten. — Die PATTERSON-Analyse ergibt zwar mit der experimentell ermittelten Elektronendichteverteilung „Gestalt und Abmessungen“ der unbesetzten Zwischengitterplätze, kann aber über ihre Modifizierung in der Umgebung der Störstellen keine Hinweise geben.



Leichter als Aussagen über die Absolutgröße lassen sich Größenvergleiche erhalten. Bilden Bausteine vergleichbarer Elektronenkonfiguration in einem Zustand eine Reihe zunehmender Radien, so wird ihre Reihenfolge in anderer, jedoch ebenfalls für alle gleicher Umgebung die gleiche sein. Sind die Ionenradien verwandter Elemente für einen bestimmten Gittertyp (am besten noch für alle gegen den gleichen Baupartner) ermittelt, so werden sich bei anderer Koordination zwar nicht die gleichen Absolutwerte, aber doch die gleiche Reihenfolge der Radien ergeben. Diese Überlegungen sind vor allem für Fragen der Löslichkeit von Bedeutung, da sie gestatten, aus der Löslichkeit eines Ions in einem Wirtsgitter auf die verwandter Ionen zurückzuschließen.

## 2. Probleme der Löslichkeit

Prinzipiell ist es zweckmäßig, bei den festen Lösungen zwei Typen zu unterscheiden: Die Substitutions- und die Additionsmischkristalle. Beide zeigen eine unterschiedliche Abhängigkeit vom Radius des gelösten Bausteins. Bei der Substitution muß das substituierende Ion dem verdrängten möglichst ähnlich sein, Abweichungen des Radius — auch zu kleineren Werten — beeinträchtigen die Löslichkeit. Bei der Addition, bei der die Fremdionen zusätzlich auf Zwischengitterplatz eingebaut werden, nimmt die Löslichkeit dagegen nur bei zu großem Ionenradius ab. Unter sonst gleichen Bedingungen ist also die Löslichkeit bei Substitution um so größer, je geringer die Differenz gegenüber dem substituierten Baustein, bei Addition dagegen um so größer, je kleiner der Ionenradius des eingebauten Ions. — Natürlich treten beide Typen häufig gekoppelt auf, etwa bei den Silikaten, da häufig die Ladungsbilanz nur durch gleichzeitige Substitution und Addition zu wahren ist.

Häufig treten bei Mischkristallen mehr oder weniger ausgeprägte Volumendefekte auf. Bei Addition kleiner Ionen ist das durchaus verständlich, da das eingelagerte Fremdion auf Zwischengitterplatz „ohne zusätzlichen Volumenbedarf“ eingebaut wird. (Tatsächlich tritt jedoch selbst in diesem Fall eine gewisse Gitterauflockerung um den Fremdbaustein auf, da die neuen Gleichgewichtslagen von denen im Normalgitter abweichen. Auch hier spielen also bei näherer Betrachtung energetische Gesichtspunkte herein.) Mitunter ist aber auch beim Einbau größerer Ionen die erwartete Gitteraufweitung nicht festzustellen. Selbst wo es sich dabei nicht um den Einfluß des homöopolaren Bindungsanteils handelt (der Begriff der „Radien“ also gar nicht sinnvoll anzuwenden ist), dürfte dabei eine Änderung der Elektronenkonfiguration, d. h. ein energetisches Problem vorliegen — das Fremdion erleidet durch die neue Umgebung eine gewisse „Radienkontraktion“.

Als Faustregel gilt, daß Mischkristallbildung mit relativ großem Mischungsbereich bei Substitution möglich ist, wenn die Ionenradien nicht stärker als um etwa 15% (5) (bei hexagonalen Gittern immerhin noch rund 10%) (6) differieren — eine Erfahrungstatsache, die ebenfalls mit der einfachen Vorstellung des „dicht gepackten“ Kristalls durchaus im Widerspruch steht und auf die Grenzen des Modells der Kugelpackung hindeutet. — Mit wesentlich geringerer Löslichkeit ist auch ein Einbau „zu groß“

Ionen im Gitter möglich, wobei um das Fremdion Spannungsfelder entstehen, die nach der elastischen Theorie zu behandeln sind (7). U. a. führen sie zu Wechselwirkungen mit den Versetzungen, die von entscheidendem Einfluß auf die elastischen Materialeigenschaften sind (u. a. Cottrell-Effekt) (8).

Natürlich muß bei jeder Substitution bzw. Addition vor allem die Ladungsbilanz gewahrt sein, womit sich zusätzlich einschränkende Bedingungen für die Löslichkeit ergeben. Ein Einbau nur einer Sorte fremdwertiger Ionen in ein Gitter kann nur erfolgen, indem die entsprechenden überzähligen Ladungsträger unter Lückenbildung aus dem Gitter verdrängt werden<sup>2)</sup>. Bei ein-ein-wertigen Ionengittern ist eine derartige „Subtraktion“ ohne weiteres möglich — z. B. beim Einbau von  $\text{Cd}^{++}$  in Alkalihalogeniden —, wird aber bereits bei C-Typen für den Einbau 3- bzw. 5-wertiger Kationen schwierig. Die Löslichkeit einer reinen Komponente — additiv wie substituierend — ist daher in derartigen Gittern sehr gering. Sie kann dagegen beträchtliche Werte erreichen für den gleichzeitigen Einbau zweier Komponenten, durch den die Ladungsbilanz gewahrt bleibt. Hierbei kommt sowohl Doppelsubstitution wie Addition in Frage. Doppelsubstitution ist bei chemisch komplizierteren Verbindungen mit mindestens zwei verschiedenen Kationen möglich. Ein Beispiel bieten die Plagioklase, Albit/Anorthit-Mischkristalle, die eine lückenlose Mischkristallreihe zwischen  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  und  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  bilden. Durch gleichzeitigen Ersatz von  $\text{Ca}^{++}$  durch  $\text{Na}^+$  und  $\text{Al}^{3+}$  durch  $\text{Si}^{4+}$  ist die Ladungsbilanz ausgeglichen, wobei sich die Bausteine (scheinbar!) unabhängig von der Wertigkeit nur nach der Gleichheit der Ionenradien vertreten. — In ausgesprochen „offenen“ Strukturen erfolgt der Ladungsausgleich durch zusätzliche Addition: Bei Ersatz etwa eines  $\text{Si}^{4+}$  durch  $\text{Al}^{3+}$  wird zusätzlich ein Alkaliion auf Zwischen-gitterplatz eingebaut. Da offene Strukturen nur bei homöopolarem Bindungsanteil auftreten, sind derartige Typen gekoppelter Substitution und Addition vor allem in semipolaren Gittern zu erwarten; sie sind u. a. bei den Silikaten beobachtet. Auch hier erfolgt die Substitution nicht nach gleicher Ladung, sondern nach gleichem Radius der Bausteine — was jedoch nur deshalb möglich ist, weil die Ladungsbilanz eben anderweitig ausgeglichen werden kann.

Entsprechend der Fragwürdigkeit des Radienbegriffs in den Valenzgittern sind für diese nicht Betrachtungen über die Atomradien, sondern über die Elektronenkonfigurationen der Fremdbausteine wesentlich. Die „Zustände“ von Fremdbaustein und Gitter müssen verträglich sein, d. h. für die Bildung der Elektronenpaare müssen an den entsprechenden Stellen die Maxima der Elektronendichteverteilung übereinstimmen. Andernfalls kommt es zur „Deformation der Valenzwinkel“, d. h. zum Übergang zu energetisch ungünstigeren Konfigurationen, wodurch natürlich die Löslichkeit beeinträchtigt wird. — Auch hier ist wieder zwischen Substitution und Addition zu unterscheiden, bei Substitution ist wieder größte Ähnlichkeit der Bausteine — besonders eben bezüglich der Konfiguration — erforderlich, bei Addition möglichst edelgasähnlicher Bau der Elektronenhülle des

<sup>2)</sup> Auch durch eine zusätzliche Elektronenfehlordnung könnte die Ladungsbilanz gewahrt werden, was jedoch hier vernachlässigt werden soll.

Fremdbausteins, für den ja im abgesättigten Gitter keine bindenden Valenzen zur Verfügung stehen. — Trotz der offenen Struktur der Valenzgitter, die rein geometrisch hohes Lösungsvermögen für Fremdbausteine erwarten ließe, ist das Lösungsvermögen dabei i. a. recht gering — ganz im Gegensatz zu den sehr viel dichter gepackten metallischen Gittern mit ihrer hohen Neigung zu Mischkristallbildung, die allerdings auch wieder durch den Bindungstyp, d. h. energetisch, bedingt ist. „Geometrische“ Gesichtspunkte spielen also für die Löslichkeit in Valenzgittern nur eine recht untergeordnete Rolle und sollten nicht überbewertet werden.

Relativ hohe Neigung zu Fremdstoffeinlagerung (und entsprechend niedrige Fehlordnungsenergie für Frenkel-Fehlordnung) lassen die ausgesprochen semipolaren Gitter erwarten, bei denen die valenzmäßig niedrige Koordination (offene Struktur) mit der den polaren Gittern eigenen relativen Unabhängigkeit von der Elektronenkonfiguration des Fremdbausteins zusammenwirkt. Ähnliches gilt für die Metalle, deren Bindungstyp zudem auch stärkere lokale Gitterverzerrungen gestattet, so daß trotz der hohen Koordination sich die Struktur in dieser Hinsicht wie eine „offene“ verhält. Damit ergeben sich beträchtliche Toleranzen für die Maximalradien einzulagernder Fremdbausteine.

Ganz allgemein sollte die Bedeutung geometrischer Fragen für Probleme der Löslichkeit nicht überschätzt werden. In jedem Fall bilden die „geometrisch“ bedingten Extremwerte für die Ionenradien der Fremdbausteine nur eine der notwendigen Voraussetzungen für die Löslichkeit, wobei — außer in rein polaren Gittern — diese Extremwerte selbst sich in den seltensten Fällen rein „geometrisch“, d. h. aus den Gitterabmessungen, bestimmen. — Gerade an diesen Problemen kann sehr deutlich werden, daß „geometrische“ Gegebenheiten physikalisch schließlich energetische Ursachen haben.

### 3. Löslichkeit in nicht idealen Gittern

Das geometrische Problem der Fehlordnung weist jedoch noch einen anderen Aspekt auf. Bei den geometrischen Betrachtungen wird implizit immer die Geometrie des idealen Gitters zugrunde gelegt, die Wechselwirkung der Gitterfehler untereinander also vernachlässigt. Baufehler wie Korngrenzen in Mehrphasensystemen, äußere oder innere Oberflächen als deren Spezialfall und vor allem Versetzungen bieten jedoch gerade durch ihre Abweichung von der „idealen“ Geometrie hervorragende Möglichkeiten zur Anlagerung von Bausteinen, die im idealen Gitter nicht gelöst werden können (9). Sogar die Bloch-Wände der Ferromagnetika treten mit atomaren Gitterfehlern in Wechselwirkung (10).

Die von Flüssigkeiten bekannte Oberflächenaktivität tritt auch bei Festkörpern auf und führt i. a. zur Anreicherung gelöster Fremdstoffe in den Phasengrenzen (11). Die Änderung der Oberflächenenergie, die der Erscheinung zugrunde liegt, hängt dabei offenbar zusammen mit der Differenz der Gitterkonstanten im Volumen und an den Oberflächen (12). Im Oberflächengebiet eingelagerte Fremdatome setzen die Verspannung zwischen Oberfläche und den tieferen Schichten herab, so daß die Änderung der „Oberflächenenergie“ (mindestens teilweise) letzten Endes als eine Änderung



der im Gitter investierten elastischen Energie aufzufassen ist (Oberflächen-spannung!). Diese Deutung wird gestützt durch die Wechselwirkung zwischen Fremdatomen und Versetzungen. Versetzungen bewirken eine Gitteraufweitung, die bei hohen Versetzungsdichten durchaus meßbar werden kann; im Mittel spart eine Versetzungslinie eine Atomreihe gleicher Länge im Gitter ein. In stark mechanisch deformierten Metallen sind Versetzungsdichten bis zu  $10^{11} \dots 10^{12} \text{ cm cm}^{-3}$  zu erreichen, die zu Gitteraufweitungen, d. h. Dichteabnahmen bis zu etwa  $1\frac{10}{100}$  führen (13). Diese Aufweitung entspricht einer thermischen Dilatation bei Erwärmung um rund  $100^\circ$  bzw. wesentlich stärkeren lokalen Überhitzungen; bevorzugt tragen dabei die Gebiete in einigen Atomlagen Abstand vom Versetzungskern bei, nicht, wie zunächst plausibel erschiene, die Versetzungskerne selbst. Diese entsprechen nach SEEGER in ihren kristallphysikalischen Eigenschaften vollständig der „Wachstumsstufe“ am Halbkristall, also einem Gebiet, das für Anlagerung von Eigen- wie von Fremdbausteinen besondere Bedeutung hat. Das Lösungsvermögen der Gitter wird daher durch Versetzungen auf zweierlei Weise heraufgesetzt: Einmal durch die ein größeres Volumen affizierende Gitterdilatation, ein Effekt, der völlig dem steigenden Lösungsvermögen bei Temperaturerhöhung analog ist; zum anderen durch die — bestimmten Oberflächengebieten analogen — Versetzungskerne, die zu einer Adsorption von Fremdstoffen ähnlich der Bildung von Oberflächenfilmen führen. Atome, die beim Einbau im ungestörten Gitter zu Verspannungen führen würden, können im Versetzungsbereich ohne Aufwand elastischer Energie eingebaut werden und sind entsprechend mit endlicher Adsorptionswärme an die Versetzung gebunden (9), (14). Insgesamt resultiert dabei die wechselseitige Fixierung der angelagerten Baufehler und der durch sie „verankerten“ Versetzung, die zu den bekannten Auswirkungen auf die Festigkeitseigenschaften führt. Entsprechende Adsorptionsgleichgewichte bestehen analog für die reversiblen Gitterfehler, wo sie als eine „Änderung der Fehlordnungenergie“ gegenüber dem ungestörten Gitter gedeutet werden können (15), (16). — Schließlich ergibt sich die Frage, wieweit es gerechtfertigt ist, das Versetzungsgebiet und die ungestörten Bereiche überhaupt als eine einzige „Phase“ (hier nicht im streng thermodynamischen Sinn) zu betrachten. Die physikalischen Unterschiede zwischen beiden — im wesentlichen die zwischen Kristallvolumen und Oberflächengebieten — sind doch so wesentlich, daß das System bereits Züge eines Gemenges aus zwei Materialien verschiedener Materialkonstanten trägt, mit gewissem Vorbehalt also tatsächlich, wie es heute schon von einigen Autoren vertreten wird, als „zweiphasiges Gebilde“ betrachtet werden kann.

Die Versetzungen treten in Wechselwirkung nicht nur mit „materiellen“ Gitterfehlern wie fehlgeordneten oder Fremdbausteinen, sondern auch mit den elektronischen Fehlordnungen. — Allgemein werden im Metall unter der Annahme homogener Verteilung der freien Elektronen die Versetzungsgebiete — eben wegen der mit ihnen verbundenen Gitterdilatation — Bereiche negativer Raumladung, was sich korrekter aus der Lage der Fermi-Kante im Versetzungsgebiet ergibt. Die Inhomogenität der Ladungsverteilung führt zu einem gewissen Dipol-Charakter des Systems Versetzung/Umgebung und damit zu einer elektrischen Wechselwirkung mit geladenen

Fremdbausteinen, die sich der rein elastischen Wechselwirkung überlagert (17). Darüber hinaus fungieren Versetzungen, vor allem die „Knoten“ im Schnittpunkt von Versetzungslinien, als „Elektronenfallen“ (18). Auch hierbei dürfte es sich letzten Endes um Effekte der elastischen Gitterdeformationen handeln. Die in den „Fallen“ lokalisierten Elektronen bewirken eine Polarisation und damit Deformation des umgebenden Gitters, die mit dem Deformationsfeld der Versetzung in Wechselwirkung tritt und so die Bindung des Elektrons im Versetzungsknoten bewirkt. — Diese Änderung der Elektronenzustände des Gitters an der Versetzung führt zu verändertem chemischem Potential und verursacht damit das erhöhte chemische Reaktionsvermögen (20), das z. B. in den Ätzversuchen (21) zum Ausdruck kommt und von größter Bedeutung auch für die katalytischen Eigenschaften des Materials ist (22). — Auch das Auftreten optischer „verbotener Übergänge“ im Versetzungsgebiet (18) hängt damit zusammen.

Schließlich können die Versetzungen natürlich mit kombinierter „materieller“ und elektronischer Fehlordnung wechselwirken, wie sie etwa in den verschiedenen Arten der Farbzentren oder bei der Abscheidung atomaren Metalls in Alkalihalogeniden vorliegt. So können Versetzungslinien durch das an ihnen abgeschiedene Metall sichtbar gemacht werden (23).

Auch im günstigsten Fall reiner Ionengitter werden also die „geometrischen“ Betrachtungen — die sich ja immer nur auf die Geometrie des Idealgitters beziehen — nur soweit gültige Aussagen ergeben, wie die Physik der Idealgitter selbst als „gültig“ anzusprechen ist. Gerade die interessanten Effekte, die sich im Bereich der Realgitter abspielen, werden mit den geometrischen Betrachtungen nicht erfaßt. Zudem sind die technisch interessanten Probleme i. a. nicht Probleme idealer Gitter, da die Technik weitgehend mit Pulvern, polykristallinem oder gesintertem Material arbeitet. Es wäre daher wünschenswert, auch bei den — ja auch technisch sehr bedeutsamen — Problemen der Löslichkeit stärker als bisher die Realstruktur der Kristalle zu beachten und den dabei auftretenden Grenzfragen zwischen Lösbarkeit und Adsorption größere Aufmerksamkeit als bisher zu widmen.

#### 4. Verteilung von Fremdbausteinen in Kristallen

Eine der wesentlichsten Fragen für viele Probleme des nicht idealen Kristalls ist die nach der Verteilung der Störstellen innerhalb des Gitters, unter anderem, da durch diese ja auch die Energieterme der gestörten Bereiche beeinflusst werden. I. a. wird homogene Fremdstoffverteilung als völlig selbstverständlich vorausgesetzt. Tatsächlich ist jedoch wegen der Wechselwirkung mit den ein- und zwei-dimensionalen Baufehlern eine homogene Verteilung von Fremdatomen (und entsprechend reversiblen Baufehlern) im Polykristall oder im realen, Versetzungen enthaltenden Einkristall durchaus unplausibel. Gerade im thermodynamischen Gleichgewicht bewirkt die Wechselwirkungsenergie zwischen den null- und den ein- bzw. zwei-dimensionalen Baufehlern — die „Adsorptionswärme“ — eine Anreicherung der Fremdstoffe an den Korngrenzen und Versetzungen. Nur außerhalb des Gleichgewichts, etwa durch Abschrecken des aktivierten Kristalls von möglichst hohen Temperaturen, ließe sich eine annähernd

homogene Fremdstoffverteilung erzwingen. — Besonders für Kristallpulver wird wegen der großen spezifischen Oberfläche die Anlagerung in den Oberflächen wesentlich (pulverförmige Leuchtstoffe!).

Damit ergeben sich aber wieder Komplikationen für die Berechnung der Energieterme der im Gitter eingelagerten Fremdatome. So dürfte die häufig implizit gemachte Annahme lediglich einiger diskreter Störterme im sonst unveränderten Energieschema als einzige Folge der Aktivierung von Leuchtstoffen oder Halbleitern eine oft unzulässige Vereinfachung darstellen<sup>3)</sup>. Speziell sollte bei der Berechnung für die „Umgebung“ der Aktivatoratome nicht die Gitterkonstante des ungestörten Gitters angesetzt, sondern der Einbau bevorzugt in Bereichen abnormer Partikelabstände berücksichtigt werden. Zudem bewirken eingelagertes Fremdatom und umgebender Gitterbereich eine wechselseitige Modifizierung ihrer Zustände, die mitunter zusätzlich zu berücksichtigenden wäre.

Selbst im völlig versetzungsfrei angenommenen Einkristall ist jedoch homogene Verteilung der Gitterfehler, wie sie dem Gleichgewichtszustand entspräche, wegen der niedrigen Diffusionskoeffizienten nur nach thermischer Zusatzbehandlung (ausgiebigem Tempern) zu erwarten. Bereits HERLINGER (25) wies darauf hin, wie die Wechselwirkung zwischen den nulldimensionalen Gitterfehlern beim Kristallwachstum zu einer Koagulation der Fehler und damit schließlich zur Einstellung des Wachstums führt. Darüber hinaus ergibt sich selbst unter Vernachlässigung dieser Assoziation eine inhomogene Fremdstoffverteilung, die einfach aus den realen Züchtungsbedingungen mit endlichen Materiemengen resultiert. In letzter Zeit untersuchten u. a. SCHREIBER und SCHUBERT (26) die Fremdstoffverteilung in Kristallen unter verschiedenen Züchtungsbedingungen. Sogar ein so „vollkommenes“ Verfahren wie die Züchtung aus der Schmelze unter ständigem Rühren führt danach wegen der Änderung der Fremdstoffkonzentration der Schmelze zu inhomogener Konzentrationsverteilung innerhalb des Kristalls. — Nur hochgradig versetzungsfreies, überaus sorgfältig getempertes monokristallines Material läßt daher überhaupt homogene Fremdstoffverteilung erwarten; ungetemperte Proben ergeben Konzentrationsgradienten, die sich nur bei sehr konstanten Züchtungsbedingungen aus dem Wachstumsprozeß vorhersagen lassen.

Bei einer Variation des Fremdstoff-Partialdrucks um den Kristall während des Wachstums oder bei nachträglicher Aktivierung, etwa durch Tempern der Kristalle im Dampf des Aktivators, ergeben sich ebenfalls

---

<sup>3)</sup> Besser wird eine moderne Modifikation des Bändermodells den Verhältnissen gerecht. Bei hohen Fehlordnungsgraden, bei denen sich die  $\psi$ -Funktionen der einzelnen Störstellen überlappen, treten in der „Verbotenen Zone“ statt diskreter Störterme Energiebänder der Gitterfehler auf (Störbandleitung). Bei dieser Darstellung wird der gestörte Kristall als ein „Gesamtsystem“ behandelt, zu dem die Gitterfehler gleichberechtigt beitragen, während das „klassische“ Bändermodell einen großen Teil der Rückwirkungen der Fehlstellen auf das Gitter vernachlässigt. — Bei mittleren Störstellenkonzentrationen lassen sich (wie immer bei „Übergangsbereichen“) nur sehr schwer brauchbare Ansätze erhalten.



primär charakteristische Fremdstoffverteilungen, die beim Tempern nicht immer restlos homogenisiert werden können. Auch hier führen Korngrenzen und Versetzungen als bevorzugte Diffusionswege zu inhomogener Verteilung. — Entsprechend der höheren Teilchenbeweglichkeit bei Oberflächendiffusion (Verhältnis der Aktivierungsenergien  $W_{\text{Vol}} : W_{\text{Oberfl}}$  bis 4 : 1 und darüber (27)) ist allgemein die Diffusion langs Grenzflächen (deren Spezialfall eine „Oberfläche“ ja nur ist) gegenüber der Volumendiffusion heraufgesetzt. Das Einwandern einer Verunreinigung in den Kristall erfolgt daher längs der Korngrenzen und Versetzungen, erst von ihnen her diffundiert der Fremdstoff dann weiter ins Volumen. Differenzen von einigen 10% in den Aktivierungsenergien der Volumen- und der Grenzflächen- (bzw. Versetzungs-) Diffusion können bereits mehr als eine Größenordnung Unterschied in den Diffusionskoeffizienten bewirken; für das Verhältnis der Aktivierungsenergien  $E_{\text{gr}} : E_{\text{Vol}}$  sind Werte bis unter 0,6 beobachtet (27). Für Thorium in Wolfram wird sogar angegeben (28)  $W_{\text{Oberfl}} : W_{\text{Korng}} : W_{\text{Vol}} \approx 2 : 3 : 4$ ; für die Oberflächendiffusion in Tantal wird (ohne Temperaturangabe) angesetzt  $D_{\text{Oberfl}} : D_{\text{Vol}} \approx 10^5$  (29). Da thermodynamisches Gleichgewicht im Kristall nur nach langer, intensiver Temperung zu erwarten ist, wird die tatsächliche Verteilung der Fremdstoffe i. a. die Unterschiede der Diffusionskoeffizienten bei der Einwanderung widerspiegeln. — Auch bei einem primären Konzentrationsgradienten und damit einer Wanderung senkrecht zum Störungsgebiet erfolgt eine Anreicherung in den gestörten Bezirken, da diese für die Diffusion in Normalenrichtung als Diffusionsbarrieren wirken, ein Effekt, der im gleichen Sinn wie die Fremdstoffadsorption, jedoch auch außerhalb des thermischen Gleichgewichts wirkt.

Die höhere Beweglichkeit der Bausteine langs der Störungsgebiete (30) macht sich naturgemäß auch beim elektrischen Stromtransport bemerkbar. Bei polykristallinem Halbleitermaterial mit ausgesprochener Textur erwies es sich als zweckmäßig, die Stromrichtung in die der Wachstumslamellen, d. h. der Korngrenzen, zu legen (z. B. CdS-Photozellen<sup>1</sup>). Hierbei dürfte nicht, wie bisher meist angenommen, der „hohe Übergangswiderstand“ der Korngrenzen eine Rolle spielen, sondern gerade die erhöhte Korngrenzeneitfähigkeit (24). — Es ist anzunehmen, daß gewisse Effekte, die bisher einer Fremdionenleitung oder auch einer Bewegung aus Aktivatoren abgespaltener Elektronen bzw. „Löcher“ im Gitter zugeordnet, d. h. als Volumeneffekte gedeutet wurden, sich bei Messungen an einwandfrei monokristallinem Material als Störeffekte der Korngrenzen nachweisen lassen. Leider hat sich in der physikalischen Literatur der Ausdruck „Einkristall“ — wahrscheinlich ursprünglich als Gegensatz zum Kristallpulver — auch für ausgesprochen polykristallines Material eingebürgert, eine Tatsache, die vermutlich ihrerseits zur Vernachlässigung derartiger Korngrenzeneffekte bei der Diskussion der Leitfähigkeitsmessungen beitrug. Jedenfalls lassen sich die aus mehreren halblogarithmischen Geraden zusammengesetzten Leitfähigkeitskurven  $\sigma = \sigma(T)$  ebenso widerspruchsfrei unter der Annahme der „parallelgeschalteten Widerstände“ von Volumen und Korngrenzen mit ihrer unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit deuten wie unter der bisherigen Annahme eines reinen Volumeneffekts mit thermisch zu aktivierenden Trägern verschiedener Aktivierungsenergie. — Bei einer Reihe von

Halbleitern, deren Züchtung als Einkristalle noch Schwierigkeiten bereitet und die daher als Polykristalle untersucht werden, ist daher bei der Interpretation der Ergebnisse von Leitfähigkeitsmessungen Vorsicht geboten.

### 5. Assoziation atomarer Gitterfehler

Neben den „makroskopischen“ Effekten inhomogener Verteilung der Störstellen durch den Einfluß von Korngrenzen und Versetzungen ist die Assoziation nulldimensionaler Gitterfehler zu berücksichtigen. Lücken wie Fremditionen, gegebenenfalls auch Zwischengitterionen, zeigen eine Tendenz zur Paarbildung mit temperaturabhängiger Gleichgewichtskonzentration, die umgekehrt als „Dissoziationsgleichgewicht“ der Fehlstellenpaare beschrieben werden kann (31), (32). Bei bekannter Bildungswärme kann damit die Konzentration etwa von Doppel- oder Mehrfachlücken im thermischen Gleichgewicht berechnet werden. Nach Messungen von TELTOW (33) an Alkalihalogeniden macht sich die Assoziation der Gitterfehler bereits bei Fehlordnungsgraden unterhalb 1 Mol-% bemerkbar. Diese scheinbar geringe Konzentration entspricht jedoch ungefähr dem Fremdstoffgehalt in einer 0.05-normalen Lösung, die erfahrungsgemäß i. a. bereits deutlich außerhalb des Gebiets der Ideal-Lösung liegt (Ansätze aus der Physik der Elektrolytlösungen scheinen sich bei Problemen der Fehlordnung recht gut zu bewähren; z. B. sei auf die Einführung von Aktivitätskoeffizienten bei TELTOW hingewiesen). Eine merkbare Wechselwirkung der Gitterfehler bei dieser Konzentration ist also nur plausibel — wobei es interessant ist, die Reichweite der Wechselwirkungskräfte der Gitterfehler untereinander mit der der Bausteine im idealen Gitter zu vergleichen, die nur über wenige Atomabstände zu reichen pfllegt.

Ein Spezialfall der Assoziation der Gitterfehler kann beim langsamen Abkühlen Schottky-fehlgeordneter Gitter auftreten. Dabei koagulieren die Gitterlücken zunächst zu kolloidalen, dann zu makroskopischen „Löchern“ im Gitter (34). Der Vorgang steht in gewisser Analogie zur Ostwald-Reifung in flüssigen Lösungsmitteln. Während jedoch bei der Ostwald-Reifung die Beweglichkeit des Assoziats gegenüber der der atomdispersen Phase zu vernachlässigen ist, tritt bei der Lücken-Assoziation im Kristall gerade eine beträchtlich erhöhte Beweglichkeit des Assoziats auf. Nach DEHLINGER (27) liegt in Metallen die Aktivierungsenergie der Diffusion von Gitterlücken („vacancies“) um Faktoren von etwa 3 bis 5 über der der entsprechenden „Löcher“ (Lückenassoziate, „holes“), was sich, je nach Temperatur, in den Diffusionskoeffizienten als Unterschied um mehrere Größenordnungen auswirken kann. Diese erhöhte Beweglichkeit des Assoziats muß gedeutet werden durch die höheren Diffusionskoeffizienten bei Oberflächendiffusion, so daß das Assoziat durch Platzwechsel der Oberflächenbausteine wandert. — Insgesamt verhalten sich damit Gitterlücken völlig wie im Gitter gelöste Fremdbausteine. Vor allem können damit Schottky- und Anti-Schottky-Fehlordnung als „Lösungsgleichgewichte“ aufgefaßt werden, wobei Gitterlücken bzw. Eigenbausteine („Selbstlösung“ nach FRENKEL (35)) im Gitter gelöst werden. Lücken und Zwischengitterbausteine verhalten sich wie gelöste Fremdbausteine auch bezüglich einer Übersättigung: Wird die Wechselwirkung

zwischen den Fremdbausteinen stärker als die zwischen Fremdbaustein und „Lösungsmittel“ — ist die Lösung „übersättigt“ —, so trennen sich die Phasen, indem die Fremdbausteine assoziieren und ausfallen. Für die Stabilität der gebildeten Keime, d. h. das „kritische Keimvolumen“, ist dabei bei der Lückenkoagulation genau wie bei ausfallenden materiellen Phasen die Oberflächenenergie maßgeblich.

## 6. Einige Probleme der reversiblen Fehlordnung

Die Systematik der thermodynamischen Fehlordnung ist bisher nur für die einfachsten Strukturen durchgeführt, doch ergibt die Erweiterung auf kompliziertere Typen auch nichts wesentlich Neues. Die vier „Grenztypen“ der Schottky-, Anti-Schottky-, Frenkel- und Anti-Frenkel-Fehlordnung beziehen sich auf binäre Ionengitter mit gleicher Wertigkeit von Kat- und Anion. In metallischen und Valenzgittern bleiben die beiden Schottky-Typen im wesentlichen erhalten — wobei die Möglichkeit von Lückenbildung in Valenzgittern von verschiedenen Autoren überhaupt angezweifelt, die zugehörige Fehlordnungsenergie also sehr hoch angenommen wird — während Frenkel- und Anti-Frenkel-Fehlordnung identisch werden. Die Unterscheidung zwischen Frenkel- und Anti-Frenkel-Typ ist ohnehin weitgehend formal und physikalisch bedeutungslos; physikalisch existieren nur drei unterschiedliche Fehlordnungstypen: Die Schottkysche Subtraktionsfehlordnung, der Anti-Schottkysche Additionstyp und die reine Anordnungsfehlordnung der beiden Frenkel-Typen. Prinzipiell beschreiben diese drei Typen — gegebenenfalls mit verschiedener Fehlordnungsenergie für die unterschiedlichen Bausteine in komplizierteren Gittern — die möglichen thermodynamischen Fehlordnungserscheinungen für jeden Gitter- und Bindungstyp, wobei allerdings Kombinationen mit zusätzlicher elektronischer Fehlordnung möglich sind. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den Schottky- und den Frenkel-Typen liegt dabei darin, daß die Schottky-Fehlordnungen als eine Lösung von Lücken bzw. Eigenbausteinen im Gitter betrachtet werden können.

Auch für die Probleme der reversiblen Fehlordnung ist immer der energetische Hintergrund der „geometrischen“ Bedingungen zu beachten. Für Frenkel-, Anti-Frenkel- und Anti-Schottky-Fehlordnung ist durch das Verhältnis der „Radien“ von Zwischengitterplatz und fehlzuordnendem Baustein eine einschränkende Bedingung gegeben, die ihren energetischen Ausdruck in hohen Werten der Fehlordnungsenergie bei zu großen Ionenradien findet. In diesem Fall sind steigende Werte der Fehlordnungsenergie in der Reihenfolge Schottky/Frenkel-Anti-Frenkel/Anti-Schottky zu erwarten, wobei der Unterschied mit zunehmender Packungsdichte bzw. Koordination immer ausgeprägter wird. Andererseits beweisen gerade die verschiedenen Einlagerungsstrukturen, z. B. an Silikaten oder Spinellen, die Existenz hochstabiler, d. h. energetisch günstiger Additionsfehlordnungen. Die Fehlordnungsenergie Schottky-fehlgeordneter Kristalle ergibt sich bei Betrachtung als Lösungsgleichgewicht „in nullter Näherung“ für den Grenzfall unendlich ausgedehnter Kristalle zwar zu Null, was physikalisch sinnlos erscheint, in höherer Näherung berechnet sich jedoch ein endlicher Wert, da



die Gitterlücken die Bindungsfestigkeit und damit Bindungsenergie im umgebenden Gitterbereich herabsetzen. In günstigen Fällen kann ein Additions-typ mit der Schottky-Fehlordnung durchaus konkurrieren oder sie sogar überwiegen. So ist z. B. für die Silberhalogenide nach den Messungen der STASIWSchen Schule Frenkel-Fehlordnung gesichert und wurde durch optische Messungen von MATEJEC (36) neu bestätigt (Zeitdauer zur Einstellung des Gleichgewichts!), auch für Quarz kann Frenkel-Fehlordnung wohl mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden. Sogar für das Auftreten einer Anti-Schottky-Fehlordnung liegen Hinweise vor, da die Struktur der Ytterfluorite  $(Ca, Y) F_{2...3}$  auf einen Einlagerungstyp deutet, der wegen der Werte der Ionenradien von Ca und F Anti-Schottky-Fehlordnung für Flußspat wahrscheinlich macht.

Die experimentelle Bestimmung des Fehlordnungstyps erfolgt i. a. aus detaillierten Leitfähigkeitsmessungen, bei denen die Testsubstanz sowohl im reinen Zustand wie auch als Mischkristall mit Zusatz höher- und niedrigerwertiger Ionen zu untersuchen ist. Sie unterliegt häufig beträchtlichen Schwierigkeiten, vor allem, wenn das gleichzeitige Auftreten verschiedener Typen in Betracht gezogen werden muß (37). In diesem Fall versagt auch die sonst bei höheren Fehlordnungsgraden anwendbare Präzisionsbestimmung der Dichte, die allerdings wieder detaillierte Ansätze über die (nicht fehlordnungsbedingte) thermische Ausdehnung — letzten Endes also das Kraftgesetz — voraussetzt, wie sie bisher lediglich für die Alkali-Halogenide vorliegen (38, 39). In „nullter Näherung“ ergibt Schottky-Fehlordnung eine relative Volumenzunahme, die gleich dem Fehlordnungsgrad ist (zusätzlicher Volumenbedarf = Zahl der fehlgeordneten Bausteine mal Atomvolumen), Anti-Schottky eine entsprechende Volumenkontraktion, Frenkel bzw. Anti-Frenkel keinen Volumeneffekt; in höherer Näherung addiert sich in allen Fällen eine gewisse Gitterauflockerung. In günstigen Fällen kann also aus der fehlordnungsbedingten Änderung der Gitterkonstante der Fehlordnungstyp bestimmt werden (40). — Bei sehr hohen Fehlordnungsgraden könnte mitunter auch die Patterson-Analyse Hinweise über den Fehlordnungstyp geben, i. a. wird man jedoch auf theoretische Überlegungen über die Fehlordnungsenergie der einzelnen Typen zurückgreifen müssen. Wegen der exponentiellen Abhängigkeit des Fehlordnungsgrads von der Fehlordnungsenergie ist praktisch jeweils nur der Typ niedrigster Fehlordnungsenergie in Betracht zu ziehen.

Das Problem der Fehlordnungsenergie wird damit zum Zentralproblem der reversiblen Fehlordnung. Experimentell ergibt sich die Fehlordnungsenergie  $W$  (bei nicht zu hohen Fehlordnungsgraden) über die Temperaturabhängigkeit des Fehlordnungsgrads nach der Beziehung

$$\bar{n}/n_0 = \text{const exp } (-W/2kT) [1],$$

wobei  $W$  als die Bildungsenergie eines Fehlstellenpaares — etwa Kat- und Anionenlücke bei Schottky, Lücke und Zwischengitterbaustein bei Frenkel — definiert ist. Die Bestimmung von  $W$  erfolgt dabei etwa aus der Messung der störungsbedingten Ionenleitung oder auch aus der optischen Ausläuferabsorption (41). Der Fehlordnungsgrad selbst, bzw. die Konstante in [1], ist dagegen bisher experimentell noch nicht zugänglich.

Abschätzungen ergeben bei Schottky-Fehlordnung Werte der Konstante „in der Größenordnung 100“ (42), für die anderen Typen ist die Abschätzung noch nicht möglich. Die Bestimmung des Fehlordnungsgrads aus der Dichte setzt die Kenntnis der höheren Näherungen der Volumeneffekte für die einzelnen Typen voraus, zudem muß der reine „Schwigungs-Anteil“ der thermischen Gitterdilatation bekannt sein. Nur für die Alkali-Halogenide kann die Aufweitung pro Gitterlücke aus den Rechnungen von MOTT und LITTLETON (43) und von anderen (s. (42)) über die Potentialverteilung und Bausteinanordnung im gestörten Gitter entnommen werden; auch der Schwingungsanteil dafür ist aus den Rechnungen BORNs (l.c.) bekannt. Für kompliziertere Gitter wird die Berechnung äußerst schwierig und dürfte mit den jetzigen Mitteln in voller Allgemeinheit noch nicht möglich sein. — U. U. könnten röntgenographische Methoden den Fehlordnungsgrad — etwa aus der Streustrahlung — ergeben; auch hier muß jedoch zur Ermittlung des theoretischen Streuvermögens der Fehlstellen die Kenntnis der Potentialverhältnisse vorausgesetzt werden, so daß auch dieses Verfahren auf die einfachsten Gittertypen beschränkt bliebe. — Schließlich wäre an eine Ermittlung des Fehlordnungsgrads durch Neutronenstreuung zu denken; die größte experimentelle Schwierigkeit dürfte dabei in der geringen Intensität der benötigten thermischen oder noch langsameren Neutronen liegen.

Die Berechnung der Fehlordnungsenergie kann über eine Art Kreisprozeß erfolgen, wobei der fehlzuordnende Baustein zunächst unter Energieaufwand aus dem Gitter „ins Unendliche“ verbracht und anschließend unter Energiegewinn auf seinem neuen Platz angelagert wird. Für Anti-Schottky- und die Frenkel-Typen ergibt sich dabei die Fehlordnungsenergie in nullter Näherung,  $W^{(0)}$ , als die Energiedifferenz  $E_G - E_O$  eines besetzten Gitter- bzw. Zwischengitterplatzes. Für die Schottky-Fehlordnung wird in der Literatur i. a. die Annahme vertreten, daß  $W_s^{(0)}$  „etwa gleich der halben Gitterenergie“ anzusetzen sei, da ja der Schottky-fehlgeordnete Baustein „an der Kristalloberfläche, d. h. aber im wesentlichen mit der halben Bindungsenergie“, wieder eingebaut würde. Tatsächlich wird jedoch bei Anlagerung eines Bausteins an der Oberfläche die ganze Gitterenergie frei, während zur Beförderung des Bausteins aus dem Kristallinneren ins „Unendliche“ die doppelte Gitterenergie (jeweils bezogen auf einen Baustein) aufzuwenden ist. Damit ergibt sich also die Schottky-Fehlordnungsenergie in „nullter Näherung“ gleich der Gitterenergie; in höherer Näherung sind davon Glieder in Abzug zu bringen, die auf der Gitterauflockerung in der Umgebung der Lücken beruhen. Umgekehrt ergibt sich bei der Betrachtung der Schottky-Fehlordnung als „Lösung von Lücken im Gitter“ in nullter Näherung die Fehlordnungsenergie Null, wozu Glieder zu addieren sind, die die (nun positiv zu rechnende) Wechselwirkungsenergie zwischen „Lösungsmittel“ und „Gelöstem“ berücksichtigen. Letzten Endes müssen natürlich beide Ansätze auf den gleichen, positiven Wert für  $W_s$  führen.

In der Literatur finden sich zahlreiche Versuche zur Berechnung der Fehlordnungsenergie, die entweder halbempirisch auf die Schmelz- (45) bzw. Rekristallisationstemperatur (46) zurückgeführt oder auf Grund rein theoretischer Ansätze aus der Potentialverteilung im Gitter bestimmt wird. —

JOST (47) berücksichtigt bei der Abschätzung der Fehlordnungsenergie nicht die beim fehlgeordneten Einbau des Bausteins zurückgewonnene Bindungsenergie, sondern den Energiegewinn durch Polarisierung des Dielektrikums infolge der effektiven Überschußladung der Gitterlücke. Diesen betrachtet er als „Solvatationswärme“ der im Kristall gelösten Gitterfehler unter Benutzung der BORNschen Formel für die Hydratationswärme, auch er benutzt also Ansätze aus der Physik der Lösungen. — MOTT und LITTLETON (43) erweitern den JOSTschen Ansatz; sie bestimmen die Solvatationswärme bis zu einer höheren Näherung und berücksichtigen zusätzlich die Gitterdeformation in der Umgebung der Lücke, in der die Bausteinabstände bis zu 10% vom „normalen“ Gitterparameter abweichen. Damit erhalten sie auch den bei Jost nicht erfaßten Beitrag der Änderung der homöopolaren Anteile der Gitterenergie, die auch bei „typischen“ Ionengittern mit wenig polarisierbaren Bausteinen noch mehrere Prozente betragen. — Fraglich ist allerdings, wie weit die kontinuums-physikalischen Ansätze bei der Berechnung der Polarisierung gerechtfertigt sind, da gerade die Mikrobereiche in der Umgebung einer Lücke Diskontinuums-Betrachtungen angemessener erscheinen lassen.

Zum Vergleich der Fehlordnungsenergie der drei thermodynamischen Typen und damit zur theoretischen Ermittlung des Fehlordnungstyps wird im Innern des Kristalls ein Gitterblock betrachtet, der ein Mehrfaches des durch Fehlordnung eines Bausteins affizierten Gebiets beträgt.

Unter Benutzung der Bezeichnungsweise von Schottky —  $\square$  für die Gitterlücke,  $\circ$  für den besetzten Zwischengitterplatz,  $G$  für den Gitterplatz — bedeuten

$E_0$	die Energie des Gitterblocks ohne Fehlstelle,
$E_{\square}, E_{\square\square}$	mit einer bzw. zwei Lücken,
$E_{\circ}, E_{\circ\circ}$	mit einem bzw. zwei (Anti-Schottky!) der Bausteine auf Zwischengitterplatz.

Im allgemeinen wird dabei die Fehlordnungsenergie für Kat- und für Anion,  $E^{(K)}$  bzw.  $E^{(A)}$ , verschieden sein, so daß gilt:  $E_{\square}^{(K)} \neq E_{\square}^{(A)}$  und  $E_{\circ}^{(K)} \neq E_{\circ}^{(A)}$ . Zur leichteren Übersicht setzen wir jedoch zunächst  $E^{(K)} = E^{(A)}$  [2], womit sich z. B.  $E_s = (E_{\square}^{(K)} + E_{\square}^{(A)})/2$  zu  $E_s = E_{\square\square}$  vereinfacht. In den Schlußformeln kann nach Bedarf wieder der ausführliche Ausdruck eingeführt werden, wobei sich jedoch auch keine neuen Erkenntnisse ergeben, die Formeln sich aber deutlich komplizieren. — Physikalisch bedeutsamer ist die Vernachlässigung der Wechselwirkung der Gitterfehler, da sie Beschränkung auf kleine Fehlordnungsgrade voraussetzt. Speziell gilt:

$$E_0 - E_{\square\square} = 2(E_0 - E_{\square}), E_0 - E_{\circ\circ} = 2(E_0 - E_{\circ}),$$

$$E_0 - E_{\square\circ} = (E_0 - E_{\circ}) + (E_0 - E_{\square}).$$

Offensichtlich sind die Größen  $\Delta E_{\square}$  und  $\Delta E_{\circ}$ , definiert durch

$$\Delta E_{\square} = E_0 - E_{\square}$$

$$\Delta E_{\circ} = E_0 - E_{\circ}$$

immer positive Größen, da jede Gitterstörung eine (energetische) Auflockerung des Gitters, d. h. eine Abnahme der Bindungsenergie, bewirkt.



Die Gesamtenergie des Gitterblocks mit je einem der thermodynamischen Fehlstellenpaare (bei konstanter Bausteinanzahl!) ergibt sich damit definitionsgemäß zu

$$\begin{aligned} E_S &= E_{\square\square} = E_0 - 2\Delta E_{\square} && \text{für Schottky,} \\ E_{AS} &= E_{\circ\circ} = E_0 - 2\Delta E_{\circ} && \text{für Anti-Schottky-,} \\ E_{Fr} &= E_{\square\circ} = E_0 - (\Delta E_{\circ} + \Delta E_{\square}) && \text{für beide Frenkel-Typen,} \end{aligned}$$

die Fehlordnungsenergie  $W$  als Energiedifferenz zwischen dem geordneten und dem fehlgeordneten Bezirk also zu

$$W_S = 2\Delta E_{\square}; \quad W_{AS} = 2\Delta E_{\circ}; \quad W_{Fr}, W_{AFr} = \Delta E_{\square} + \Delta E_{\circ} \quad [3].$$

Das Glied  $\Delta E_{\square}$  berücksichtigt die Gitterauflockerung in der Umgebung der Lücke, die wegen des Fehlens eines Bausteins unmittelbar evident ist und zu der elektrostatische und homöopolare Anteile beitragen. Die Auflockerung wird vermindert durch die von der effektiven Überschußladung der Lücke verursachte Polarisierung des Gitters, die entsprechend der Solvationswärme in erster Näherung einen Beitrag von

$$\Delta E_{\square}(\text{pol}) = \Delta E_{\square}(\text{pol}) (\varepsilon) = -\frac{e^2}{2r} (1-1/\varepsilon) \quad [4]$$

liefert, dessen Einfluß mit steigender DEK  $\varepsilon$  (Polarisierbarkeit!) des Gitters zunimmt. Für  $r$  ist dabei der Gleichgewichts-Teilchenabstand, d. h. der Gitterparameter  $a$ , einzusetzen. — Zu diesem, die Fehlordnungsenergie vermindern den „Solvations-“ bzw. Polarisationsanteil tritt ein zuerst von MOTT und GURNEY berücksichtigter Anteil als Folge der im gestörten Bereich modifizierten Teilchenabstände. Er enthält sowohl homöopolare als auch polare Beiträge, z. B. die Korrektur an der Solvationswärme durch die Einführung der modifizierten Teilchenabstände in [4], die zwischen 0,6  $a$  und 0,9  $a$  liegen. Wir bezeichnen ihn als „geometrischen Anteil“  $\Delta E_{(\text{geom})}$ . — Auch für  $\Delta E_{\circ}$  wird die Aufspaltung in den „geometrischen“ und den Polarisationsanteil durchgeführt. Dabei kann  $\Delta E_{\circ}(\text{pol}) \approx \Delta E_{\square}(\text{pol})$  gesetzt werden, da der Polarisationsanteil nur die Wirkung der mit dem Gitterfehler verbundenen Überschußladung berücksichtigt. Die für beide Defekte gegenläufigen Korrekturen (gegenläufige Korrektur von  $r$  in (4)!) werden im geometrischen Anteil berücksichtigt, der daher für Lücke und Zwischengitterion differieren wird. Bei Kenntnis der Gitterdeformation um die Störstelle lassen sich die Werte aus dem Verlauf von Anziehung- und Abstoßungsast des Kraftgesetzes abschätzen. — Beim Zwischengitterion tritt zu den Anteilen  $\Delta E_{\circ}(\text{pol})$  und  $\Delta E_{\circ}(\text{geom})$  ein dritter, der der Energiedifferenz  $\varepsilon_G - \varepsilon_{\circ}^{(0)}$  des auf einem regulären Gitterplatz bzw. auf Zwischengitterplatz eingebauten Ions entspricht. Dabei bezeichnet  $\varepsilon_{\circ}^{(0)}$  die Bindungsenergie auf Zwischengitterplatz bei nicht deformiertem Gitter, d. h. festgehaltenen umgebenden Ionen, da die Differenz  $\varepsilon_{\circ} - \varepsilon_{\circ}^{(0)}$  im Polarisations- bzw. geometrischen Anteil enthalten ist.

Damit ergibt sich

$$\Delta E_{\square} = \Delta E_{\square}(\text{pol}) + \Delta E_{\square}(\text{geom}) \quad [5]$$

$$\text{und} \quad \Delta E_{\circ} = \Delta E_{\circ}(\text{pol}) + \Delta E_{\circ}(\text{geom}) + (\varepsilon_G - \varepsilon_{\circ}^{(0)}) \quad [6],$$

$$\text{mit } \Delta E_{\square}(\text{pol}) \approx \Delta E_{\circ}(\text{pol}).$$

Übrigens entsprechen die dem Kristallphysiker unmittelbar evidenten Glieder  $\Delta E_{(\text{pol})}$  — bzw. ihr Analogon bei reiner Elektronenfehlordnung — dem grundlegenden Element der Polaronentheorie, da sie die Affektion des Gitters bei Störungen der Ladungsverteilung beschreiben. Sie enthalten implizit die Änderung der Elektronenterme der der Fehlstelle benachbarten Bausteine und damit eine Grundlage für die zwanglose Erklärung der „strahlungslosen Übergänge“ im Festkörper. Das Bändermodell in seiner ursprünglichen Form, das gewissermaßen „Fehlordnungsphysik im ungestörten Gitter“ betrieb und diese Rückwirkungen der Baufehler auf das umgebende Gitter vernachlässigte, mußte naturgemäß bei der Erklärung der strahlungslosen Übergänge zu großen Schwierigkeiten führen (48).

Zum energetischen Vergleich der verschiedenen Fehlordnungstypen sind gemäß [3] zu vergleichen die Beträge  $\Delta E_{\square}$  für Schottky-,  $\Delta E_{\circ}$  für Anti-Schottky und  $(\Delta E_{\square} + \Delta E_{\circ})/2$  für die beiden Frenkel-Fehlordnungen. Aus [3], [5] und [6] folgt

$(W_S - W_{AS})/2 = \Delta E_{\square} - \Delta E_{\circ} \approx (\Delta E_{\square(\text{geom})} - \Delta E_{\circ(\text{geom})}) - (\varepsilon_G - \varepsilon_{\circ}^{(0)})$  [7]<sup>4</sup>)  
worin der zweite Term offenbar immer positiv ist. — Ebenso folgt für den Vergleich zwischen Schottky- und den beiden Frenkel-Typen

$$(W_S - W_{Fr}) = 2 \Delta E_{\square} - (\Delta E_{\square} + \Delta E_{\circ}) = \Delta E_{\square} - \Delta E_{\circ},$$

also wieder [7]. — Für unterschiedliche Ionenradien von Kat- und Anion, also bei Aufgabe der Voraussetzung [2], gilt statt [7]

$$W_S - W_{Fr} = \Delta E_{\square}^{(K)} + \Delta E_{\square}^{(A)} - (\Delta E_{\circ}^{(K)} + \Delta E_{\circ}^{(A)}) = \Delta E_{\square}^{(A)} - \Delta E_{\circ}^{(K)} \quad [7a]$$

$$\text{bzw. } W_S - W_{AFr} = \Delta E_{\square}^{(K)} - \Delta E_{\circ}^{(A)};$$

zu vergleichen ist also jeweils die Energiedifferenz zwischen der Bildung des Zwischengitterions und der „komplementären“ Lücke, da ja die „ionen-eigene“ Lücke in beiden Fehlordnungstypen auftritt. — Mit  $E^{(K)} \neq E^{(A)}$  wird aber meist auch die Voraussetzung  $\Delta E_{\square(\text{pol})} \approx \Delta E_{\circ(\text{pol})}$  ungültig, wodurch ein zusätzlicher Term in [7] auftritt.

In semipolaren Gittern mit niedriger Koordination und ausgeprägten Zwischengitterplätzen ist  $\varepsilon_{\circ}^{(0)} \approx \varepsilon_G$  zu erwarten, die Energiedifferenz zwischen Gitter- und Zwischengitterplatz wird sehr klein und kann sogar kleiner werden als die Differenz der geometrischen Anteile, so daß [7] einen positiven Wert ergibt, die Schottky-Fehlordnung also energetisch benachteiligt wird. Bei hoher Koordination dagegen wird i. a. der zweite Term in [7] so groß, daß er den ersten deutlich überwiegt und die Schottky-Fehlordnung bei weitem begünstigt ist. — Die rein theoretische Diskussion von [7] bzw. [7a] ist überaus schwierig, doch lassen sich aus kristallographischen und strukturellen Betrachtungen wichtige Hinweise gewinnen, ob für eine vorgegebene Struktur mit Abweichungen von der „normalen“ Reihenfolge  $W_S < W_{Fr, AFr} < W_{AS}$  zu rechnen ist.

<sup>4</sup>) Physikalisch durchsichtiger ist die Schreibweise

$$(W_S - W_{Fr})/2 = \Delta E_{\square} - \Delta E_{\circ} \approx \Delta E_{\square(\text{geom})} - [\Delta E_{\circ(\text{geom})} + (\varepsilon_G - \varepsilon_{\circ}^{(0)})],$$

in der der erste Term die zur Bildung der Lücke, der zweite die zur Bildung des Zwischengitterions benötigte Energie angibt; so wird unmittelbar evident, daß es sich um den Vergleich der zur Bildung der verschiedenen Gitterfehler benötigten Energien handelt.

## 7. Die Wechselwirkung zwischen den reversiblen und irreversiblen Gitterfehlern

Die Fehlordnungsenergie eines Kristalls (etwa als empirisch ermittelter Wert) hängt naturgemäß vom Anteil der irreversibel gestörten Kristallbereiche am Gesamtvolumen ab. Entsprechend den Adsorptionsgleichgewichten zwischen Korngrenzen bzw. Versetzungen und chemischen Baufehlern existieren Adsorptionsgleichgewichte für die thermodynamischen Gitterfehler. Die ein- und zweidimensionalen Baufehler als Gebiete vermindelter Bindungsenergie lassen von vornherein niedrigere Fehlordnungsenergie der thermodynamischen Fehlordnung erwarten. Die Differenz der Fehlordnungsenergien zwischen Versetzung (Oberfläche) und ungestörtem Volumen tritt als Adsorptionsenergie des Gitterfehlers an das gestörte Gebiet in Erscheinung. Auch die Gitterdeformation um im Volumen eingelagerte Fremdbausteine setzt die Fehlordnungsenergie in der Umgebung des Fremdbausteins herab, es ergeben sich also ebenfalls Adsorptions- bzw. Dissoziationsgleichgewichte zwischen chemischen und reversiblen Baufehlern. Fehlordnungsgrad und Fehlordnungsenergie des Gesamtsystems (Störgebiete — ungestörtes Restvolumen) werden durch die Konzentration der irreversiblen Gitterfehler zwar beeinflusst (Mittelwertbildung!), der thermodynamische Fehlordnungsgrad im sonst ungestörten Volumen jedoch bleibt dabei unverändert. Auch hier wieder erweist sich eine Beschreibung des irreversibel gestörten Kristalls als „zweiphasiges Gebilde“ also durchaus als zweckmäßig. Als „Fehlordnungsenergie der thermodynamischen Fehlordnung“ sollte exakterweise jedoch nur die Fehlordnungsenergie im ungestörten Volumen bezeichnet werden, womit die Vernachlässigung der Oberflächeneffekte, also der Übergang zum „unendlich ausgedehnten Kristall“, impliziert ist. Für die Störungsgebiete als „zweite Phase“ sind die Werte der Fehlordnungsenergie gesondert als  $W_{\text{Stör}}$  anzugeben.

Übrigens ergeben sich den Volumen-Fehlordnungen analoge Effekte für den Aufbau der Kristallflächen. Nur für  $T = 0$  repräsentiert der durch die Flächen der Gleichgewichtsform begrenzte Kristall das thermodynamische Gleichgewicht. Mit steigender Temperatur weist die Kristalloberfläche genau wie das Volumen Defekte in einer durch die Temperatur bestimmten Konzentration auf. Als Defekte der Oberfläche kommen in Frage Lücken in der Grenzschicht sowie Einzelbausteine auf ihr, bzw., mit ebenfalls temperaturabhängigem Dissoziationsgleichgewicht, Bausteingruppen bzw. Lückenassoziate entsprechend den Lückenassoziaten bei der Schottky-Fehlordnung im Volumen. Die Oberflächenlücken entsprechen dabei den Schottky-, die aufgelagerten Einzelbausteine dem Anti-Schottky-Typ, da ein zunächst in der Oberfläche (als oberster kompletter Schichtebene) „auf Zwischengitterplatz“ befindlicher „Anti-Schottky-Baustein“ aus energetischen Gründen auf die Oberflächenschicht wandern wird. Die Fehlordnungsenergie für „Baustein in Zwischengitterplatz der Oberflächenschicht“ wird dabei so viel höher liegen, daß dieser Typ (Anti-Schottky<sup>(Oberfl.)</sup> im strengeren Sinn) von vornherein nicht konkurrenzfähig ist. — Diese beiden Schottky-Typen können wieder als Lösungs- bzw. Adsorptions- (Oberflächeneffekt!) Gleichgewichte mit der angrenzenden Phase aufgefaßt werden, was u. a. für den



Entstehungsmechanismus von Bedeutung ist: Die Oberflächendefekte bilden sich unter Mitwirkung der Dampfphase, d. h. mit vorübergehender vollständiger Entfernung der Bausteine vom Kristall. Die entsprechenden Frenkel-Defekte dagegen bilden sich durch einen Platzwechsel lediglich längs der Oberfläche, sie bestehen aus einem Defekt-Paar Lücke, aufgelagerter Baustein, für deren Assoziation (die allerdings erst in höherer Näherung zu berücksichtigen ist) ebenfalls ein temperaturabhängiges Gleichgewicht besteht. — Bei Kristallen, die nicht dem kubischen System angehören, kann verschieden indizierten Flächen verschiedene Fehlordnungsenergie zukommen, so daß gegebenenfalls eine Fläche etwa Schottky-, eine andere Anti-Schottky- oder Frenkel-Fehlordnung aufweisen kann. — Die Aktivierungsenergie der Oberflächendefekte liegt dabei zwischen der der Oberflächendiffusion (Schwellenenergie des Platzwechsels der Defekte) der betreffenden Fläche und der Verdampfungswärme des Kristalls (49). Auf die Bedeutung der Oberflächendefekte für katalytische Erscheinungen hat SCHWAB (50) hingewiesen. — Die Spuren von Korngrenzen bzw. Versetzungen auf der Oberfläche sind wieder Gebiete abweichender Fehlordnungsenergie und damit abweichenden Fehlordnungsgrads und sollten daher als „unterschiedliche Phase“ gesondert betrachtet werden.

Während die Störungsgebiete ohne Einfluß auf die Lage des Fehlordnungsgleichgewichts in den ungestörten Bereichen sind, sind sie für die Einstellung des Gleichgewichts von größter Bedeutung, sie katalysieren die Bildung der Schottky-Fehlordnungen. Während die Frenkel-Fehlordnung durch Übergang eines Bausteins auf einen benachbarten Zwischengitterplatz, also im wesentlichen durch einen Platzwechsel, entsteht und sich somit praktisch instantan einstellt, vollzieht sich die Bildung der Schottky-Fehlordnungen durch einen Diffusionsprozeß, bei dem Lücken bzw. Bausteine von der Oberfläche in den Kristalleinwandern. Das Schottky-Gleichgewicht wird also sehr häufig gehemmt sein; es stellt sich um so langsamer ein, je besser der Kristall dem unendlich ausgedehnten, versetzungs-freien Idealkristall entspricht. Im idealen Kristall ist für die Bildung eines Schottky-Defekts keine Möglichkeit gegeben, diese — als ein „Lösungsvorgang“, der immer an der Phasengrenze ansetzen muß — setzt Kontakt mit dem „Kondensat der Gitterlücken“, d. h. der Kristalloberfläche voraus. Dabei wirken die Korngrenzen und Versetzungslinien nicht nur als bevorzugte Diffusionswege („dislocation-pipes“ (17)), sondern die Versetzung selbst als der Oberfläche analoges Gebiet wird Quelle eindiffundierender Defekte. Dadurch werden die benötigten Diffusionswege auf den halben mittleren Abstand der Versetzungen reduziert; die benötigten Diffusions- und damit Einstellzeiten nehmen ab mit dem Quadrat der Diffusionswege. Die Einstellzeit — etwa zu definieren als die Zeit, in der beim Übergang von  $T = 0$  auf die Meßtemperatur der Fehlordnungsgrad auf  $(1 - 1/e)$  des Gleichgewichtswerts ansteigt — wird damit abhängig von der Versetzungsdichte und damit von der „Vorgeschichte“ des Materials, sie zeigt sich also als typisch „störungsempfindliche“ Größe.

Die Physik der Realkristalle als ein relativ junger Forschungszweig ist in lebhaftester Entwicklung begriffen — erinnert sei nur etwa an die Theorie

der Versetzungen. Gerade bei derartig rascher Entwicklung eines Gebiets wird häufig die Koordinierung und kritische Sichtung des bisher Erreichten, wie etwa die Überprüfung der Definitionen und Grundbegriffe oder die Anwendung der neuen Erkenntnisse auf die älteren Ergebnisse, etwas vernachlässigt. Mit dieser Arbeit sollte der Versuch unternommen werden, das Gesamtgebiet soweit als möglich zu koordinieren und dabei nötigenfalls die älteren Begriffe und Gedankengänge zu modifizieren bzw. exakter zu fassen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. W. KLEBER für sein stets förderndes Interesse an dieser Arbeit sowie für anregende Diskussionen. Für kritische Durchsicht des Manuskripts danke ich Herrn Dipl.Phys. H. PEIBST.

### Literatur

- (1) DOSSE, J., & MIERDEL, G.: Der elektrische Strom im Hochvakuum und in Gasen, Leipzig 1945.
- (2) KLEBER, W.: Angewandte Gitterphysik, Berlin 1949.
- (3) HALLA, F.: Kristallchemie und Kristallphysik metallischer Werkstoffe, Leipzig 1951.
- (4) RUDMAN, P. S., & AVERBACH, B. L.: Acta Metallurgica, **5**, 65 (1957).
- (5) HUME-ROTHERY, W.: The Metallic State, Oxford 1931.  
HUME-ROTHERY, W., & RAYNOR, G. V.: The Structure of Metals and Alloys, London 1954.
- (6) SCHEIL, E.: Z. Metallkunde, **34**, 242 (1942).
- (7) TELTOW, J.: Ann. Phys., **19**, 169 (1956).
- (8) SHOCKLEY, W., HOLLOMON, J. H., MAURER, R., SEITZ, F.: Imperfections in Nearly Perfect Crystals, New York 1952.
- (9) WEBB, W. W.: Acta Metallurgica, **5**, 89 (1957).
- (10) SCHREIBER, F.: Z. angew. Physik, **8**, 539 (1956).
- (11) BENEDICKS, C.: Kolloid-Z., **91**, 217 (1940).
- (12) LENARD-JONES, J. E., & DENT, B. M.: Proc. Roy. Soc. (London), **121**, 247 (1928).
- (13) SEEGER, A.: Acta Metallurgica, **5**, 24 (1957).
- (14) LEMENT, B. S., & COHEN, M.: Acta Metallurgica, **4**, 469 (1956).
- (15) BASSANI, F., & THOMSON, R.: Phys. Rev., **102**, 1264 (1956).
- (16) SUMINO, K., & YAMAMOTO, M.: J. Phys. Soc. Jap., **11**, 897 (1956).
- (17) WEINIG, S., & MACHLIN, E. S.: Acta Metallurgica, **4**, 262 (1956).
- (18) SEITZ, F.: Rev. of Mod. Physics, **23**, 328 (1951).
- (19) KANZAKI, H.: Phys. Rev., **99**, 1888 (1955).
- (20) REES, A. L. G.: Chemistry of the Defect Solid State, London 1954.
- (21) FORTY, A. J.: Adv. in Physics, **3**, 1 (1954).
- (22) CRATTY, L. E., & GRANATO, A. V.: J. Chem. Phys., **26**, 96 (1957).
- (23) BONTINCK, W., & DEKEYSER, W.: Physica, **12**, 595 (1956).
- (24) MURPHY, E. J.: J. Chem. Phys., **19**, 1516 (1951).
- (25) HERLINGER, E.: Z. Krist., **92**, 372 (1935).
- (26) SCHREIBER, G., & SCHUBERT, R.: Z. Physik. Chem., **206**, 102 (1956).
- (27) DEHLINGER, U.: Theoretische Metallkunde, Berlin 1955.
- (28) BARRER, R. M.: Proc. Roy. Soc. (London), **52**, 58 (1940).
- (29) LANGMUIR, D. B.: Acta Metallurgica, **5**, 13 (1957).
- (30) JOST, W.: Diffusion in Solids, Liquids, Gases, New York 1952.

- (31) DEJGEN, M. F.: J. exp. theor. Phys. (ЖЭТФ), **21**, 992 (1951), **24**, 631 (1953).
  - (32) SEEGER, A., & BROSS, H.: Z. Physik, **145**, 161 (1956).
  - (33) TELTOW, J.: Ann. (6), **5**, 63 (1949).
  - (34) GEGUZIN, Y. E.: Dokl. Akad. Nauk SSSR, **100**, 255 (1955).
  - (35) FRENKEL, J. L.: Kinetische Theorie der Flüssigkeiten, Berlin 1957.
  - (36) MATEJEC, R.: Z. Phys., **147**, 593 (1957).
  - (37) KURNICK, J.: J. Chem. Phys., **20**, 218 (1952).
  - (38) BORN, M.: Atomtheorie des festen Zustands, Berlin 1923.
  - (39) KONTOROVA, T. A.: Zh. tekhn. Fiz., **26**, 2021 (1956).
  - (40) ZIETEN, W.: Z. Phys., **145**, 125 (1956).
  - (41) ECKSTEIN, B.: Z. phys. Chem., **204**, 218 (1955).
  - (42) MOTT, N. F., & GURNEY, R. W.: Electronic Processes in Ionic Crystals, Oxford 1950.
  - (43) MOTT, N. F., & LITTLETON, M. J.: Trans. Far. Soc., **34**, 485 (1938).
  - (44) BOSWELL, F. W. C.: Proc. Physic. Soc., **64**, 465 (1951).
  - (45) VON LIEMPT, J. A. M.: Z. Phys., **96**, 534 (1935).
  - (46) CICHOCKI, J.: J. Phys. Rad., **7**, 420 (1936).
  - (47) JOST, W.: J. Chem. Phys., **1**, 466 (1933).
  - (48) ADIROWITSCH, A. I.: Einige Fragen zur Theorie der Lumineszenz der Kristalle, Berlin 1953.
  - (49) HOVE, J. E.: Phys. Rev. (2), **99**, 430 (1955).
  - (50) SCHWAB, G.-M.: Z. Elektrochemie **56**, 297 (1952).
-



## Fortschritte in der Gefügekunde

### Anwendung und Methode

Von

PETER PAULITSCH, Berlin-Charlottenburg

Mit dem Einsetzen gefügekundlicher Fragestellung in der Mineralogie war nicht nur der Beginn einer neuen Disziplin gegeben. Zugleich stand die Anwendung der von ihr entwickelten Methoden und Fragestellungen auf andere Wissensgebiete bevor. Diese Anwendung und Fühlungnahme verschiedener Bereiche mit der Gefügekunde hat schon früh dazu geführt, in mehreren Zeitabschnitten Überblicke dazu zu geben.

B. SANDER (1934) weist bei den Beispielen der Anwendung gefügekundlicher Betrachtungsweise auf Arbeitsgebiete wie Lagerstättenkunde und Glazialgeologie hin und (1939) erfolgte die weitere Darlegung jener Bereiche, die mit Gefügekunde Kontakt genommen haben. Eine selbständige Gefügekunde mit eigener Fragestellung wird hierbei von der auf verschiedene Stoffgebiete angewandten Gefügekunde, von technischem oder zweckfreiem fachlichem Interesse abgesetzt.

H. W. FAIRBAIRN (1935) berichtet über die auf Fragen der Kartierung und im Steinbruchwesen angewandte Gefügekunde.

E. INGERSON (1944) gibt auf die Frage, warum Gefügekunde, vielfältige Beispiele; so die Kornorientierung bei Intrusion, bei Sedimentation und bei opaken Erzen und weist auf die erfolgreiche technische Anwendung in der Transparenz, Wetterbeständigkeit und Festigkeit der Gesteine hin. Bis dahin sind bereits 2000 Gefügediagramme bekannt.

D. SCHACHNER-KORN (1948) gibt einen Überblick über die gefügekundlichen Arbeiten in den Jahren 1939 bis 1945. Hierbei kommen Makro- und Mikromethoden zu Wort.

Wesentliche Erfolge sind in der dynamischen Interpretation von Gefügen erfolgt, worauf B. SANDER (1952) hingewiesen hat. Im folgenden soll ein Überblick über die Methoden und die Anwendung der Gefügekunde in den letzten Jahren gegeben werden. Um den Zusammenhang herzustellen, war es gelegentlich notwendig, auch ältere Literatur heranzuziehen. Hierbei steht aus Raumgründen der Bereich der Korngefüge im Vordergrund. Zugleich soll aber darauf hingewiesen werden, daß Gefügekunde im Ablauf der Bewegungen und in den gefügebildenden Faktoren die Korrelation im kleinen und großen Bereich sucht.

### I.

Zahlreich sind die Bereiche, in denen gefügekundliche Fragestellung angewendet wurde. Sie lassen sich charakterisieren nach der Art des Gefügeelementes, das untersucht wird, und durch die zugehörige Fragestellung. Im folgenden ist nach diesen Gesichtspunkten ein Überblick gegeben.

Bei diesem Überblick ist Vollständigkeit nicht erreicht, wird doch Gefügekunde stets in neuen Bereichen angewandt. Einzelne Anwendungen und Ziele der Gefügekunde können im folgenden daraus nur herausgegriffen werden.

Bereich	Gefügeelement	Thema
Selbständige Gefügekunde	Stoff- und größen-unabhängig	Symmetrie der Anordnung, der Durchdringung, der Bewegung, der fügenden Vektoren
Angewandte Gefügekunde	Stoffabhängig	Stofflich bedingte Anordnung Gefügebildende Faktoren
Geologie	Geologische Körper bis Einzelkorn, einschließlich Intergranulargefüge	Geologischer Bau Richtung des tektonischen Transportes und der Teilbewegung; Lineare Art der Deformation; Amplatz-Gefüge oder Einströmungsgefüge Intrusion
Petrologie		Typisierung der Gesteine nach Art der Teilbewegung: Deformation Kristallisation Anlagerung, Geopetale Gefüge Rythmite Genetische Auskünfte und Zeitrelation Faltenarten Gesetze der Regelung: Nach Korngestalt Nach Kornfeinbau
Mineralogie		Kornmechanismus: Bei verschiedenem Deformationstyp in großen und submikroskopischen Bereichen Bei verschiedenen Druck- und Temperaturbedingungen; bei verschiedenen Paragenesen und Gefügegenossen Gefügetracht Epitaxie im Gefüge Experimente zur Verformung Fragen der Überlagerung der durch die Art der Verformung im Homogenen geforderten Makrogefügefläche und der vom Korn gebotenen und betätigten Einzelfläche
Lagerstättenkunde	Lagerstätteninhalt im Ausmaß von geologischen Körpern bis Einzelkorn	Tektonik Ausrichtung des Abbaues Gefüge des Nebengesteins Weitere, oben schon genannte Themen Regelung der Kohlen
Bodenkunde	Vorwiegend homogene Bodenbereiche	Typisierung von Böden, Scherfestigkeit und Regelung
Bodenmechanik		Regel nach Korngestalt

Bereich	Gefügeelement	Thema
Biologie	Vorwiegend homogene Bereiche von lebenden oder von Lebewesen gebauten Gebilden mit Stützfunktion u. a.	Teilgefüge, die zur Funktion oder zu Feldern symmetriegerecht geregelt sind
Geographie		Geomorphologie Tal- und Kluftnetz
Kunstgeschichte Vor- und Frühgeschichte	Einkorn und Handstückbereich	Wiederherstellung von Plastiken auf Grund der Einkornregel in Bruchstücken Fundortsermittlung nach lokalem Regeltyp
Technik Steine und Erden	Mineralien und Gesteine	Druckfestigkeit, Wetterbeständigkeit, Transparenz, Abbau, Einbau, Absonderung, Wärmeleitfähigkeit, Dilatation, Schleifhärte Rechnerische Ermittlung der Eigenschaften aus Gefügelage und Einkorn- daten; Mischkörpertheorie
Keramik	Einkristalle und homogene Materialbereiche	Korrosion, elektrische Leitfähigkeit Frostbeständigkeit
Metallographie		Festigkeit, Dilatation, Korrosion, Magnetisierung
Baugeologie	Geologische Körper bis Handstück	Stollenbau, Wegsamkeit für Bergwässer, Steinbruch
Synthetische Texturen	Materialbedingte Gefügeelemente	Anisotropie der physikalischen und chemischen Eigenschaften; zielbewußte Gefüge-Synthese.

### Kornmechanismus und Orientierung

Eine Bestimmung des Kornmechanismus kann auf verschiedene Weise erfolgen. Durch Einkristall-Experimente, aus der Beobachtung über eine bevorzugte Kornlage im natürlichen Gefüge in bezug auf die Makro-Gefügeflächen und aus Veränderungen der Kornlage während der künstlichen Beanspruchung.

Bei Rutil wurde eine Abhängigkeit der Ebene der Zwillingschiebung von der Größe der Beanspruchung gefunden.

Von Kalzit ist hinlänglich die Geometrie der Zwillingschiebung nach dem Gleit rhomboeder bekannt. Jüngst hat F. J. TURNER (1954) in Experimenten auch eine Verzwillingung nach dem Spaltrhomboeder sowie nach dem Rhomboeder  $f(02\bar{2}1)$  erzielt. A. PABST (1955) legte hiezu den Wechsel der Indizes der Flächen im neuen verzwillingten Bereich, in bezug auf das Koordinatensystem auch des alten unverzwillingten Kalzites in hexagonaler und rhomboedrischer Form, dar.



Zur Frage, ob bei der Verformung von Kalzit auch Translation nach der Basis beteiligt ist, hat G. PEHRMANN (1952) einen neuen Beitrag mit der Beschreibung eines nach der Basis gefalteten Einkristalles geliefert.

Bei Kalzit kommt noch eine neue Beobachtung hinzu, nämlich die optisch anomale Zweiachsigkeit. Grundsätzlich kann zwischen reversibler und irreversibler anomaler Zweiachsigkeit unterschieden werden. Eine reversible anomale Zweiachsigkeit kann bei der Beanspruchung entstehen, und der Achsenwinkel ist hierbei proportional dem angewendeten Druck. Eine derartige unmittelbare Zuordnung zwischen Druck und Anomalie ist im natürlichen Gefüge von Kalzit nicht gegeben, da es sich um eine irreversible anomale Zweiachsigkeit handelt. Bemerkenswert ist aber die Lagenhäufigkeit der Achsenebene im Gefüge von Marmoren. P. PAULITSCH (1951).

Durch neue drehkonoskopische Untersuchungen konnte auch eine Lagenhäufigkeit im Kalziteinkorn nachgewiesen werden; P. PAULITSCH (1956). Die optische Achsenebene liegt parallel der Ebene der Deformation der Zwillingschiebung im Kalziteinkorn. Damit ist der geometrische Zusammenhang zwischen der Verformung des Kalzits im Einkorn und Gefüge hergestellt und eine kinematische Interpretation möglich. Die optisch anomale Achsenebene liegt häufig parallel zu der Richtung des tektonischen Transportes.

Die umfangreichen und grundlegenden Untersuchungen der Forschergruppe F. J. TURNER, B. KNOPF (1949), GRIGGS (1951), und Mitarbeiter auf dem Gebiete der künstlichen Gefügeänderung an Kalzit und Dolomitgefügen können hier nicht erläutert werden. Auf ihre große Bedeutung hat bereits B. SANDER (1952) hingewiesen.

Quarz gehört zu den meist untersuchten, gefügebildenden Gemengteilen. Nicht in allen Fällen gab seine Orientierung Antwort auf tektonisch-geologische Fragen. Das Auftreten von Spaltung, Absonderung und Lamellen im Quarz hat verschiedene Hypothesen zum Korn- und Regelungsmechanismus gebracht, die das Studium spezieller Gefüge ergab. Es haben sich an jeweils besonderen Gefügen gitterabhängige (rational indizierbare) und gitterunabhängige Quarzkorninnenflächen nachweisen lassen. Diese Tatsache wird aus der Gerüststruktur des Quarzgitters verständlich. Es können nur einige Forscher, die sich diesem Fragenkreis gewidmet haben, genannt werden: B. SANDER (1950), F. J. TURNER (1948), E. INGERSON und O. F. TUTTLE (1945), H. W. FAIRBAIRN (1941), D. GRIGGS (1951).

Mehrfach war auch die undulöse Auslöschung von Quarz das Ziel der Untersuchung. RAMSAUER (1941) hat darauf hingewiesen, daß die Undulationsfächer eine Häufung parallel den Gefügeebenen (ac) und (bc) zeigen. A. HIETANEN (1938) entwickelt nach der U-Tischmessung der Undulation die Frontwendungshypothese für den Quarzkornmechanismus.

U-Tischmessungen der optischen Achsen lassen noch die Stellung der kristallographischen Nebenachsen von Quarz offen. Diese Stellung muß noch mit Röntgenaufnahmen festgelegt werden.

Über eine Kombination beider Meßergebnisse berichtet P. PAULITSCH (1953). Es bestand das Ziel, die Lage der Undulationsfächer im Kristallraum von Quarz zu bestimmen um damit Aussagen über den Kornmechanismus

zu gewinnen. Demnach verlaufen die Undulationszonen im Quarzkorn häufig parallel der Zone  $m : c$  und  $a : c$ . Als Achse der „Biegegleitung“ kommt die Kante  $m : c$  und  $a : c$  in Betracht.

Neue Untersuchungen zeigen, daß diese kristallographische Gesetzmäßigkeit kein Zufall ist und etwa nur von der von der Verformung diktierten Gefügefläche bedingt ist. Denn die gleichen lagenkonstanten Undulationsflächen treten auch bei Quarzkörnern auf, die stark unterschiedliche Drehlagen im Gefüge zeigen. Der erste Nachweis mußte aus methodischen Gründen in einem Gefüge mit nur einem Quarzmaximum erfolgen.

Zur Regel von Olivin in Gefügen liegen schon mehrere und ausführliche Arbeiten vor, die folgende Ursachen der Regel nahelegen:

1. Verformung im minderteilbeweglichen Zustand. Kristalline Schiefer.
2. Verformung im hochteilbeweglichen magmatischen Kristallbrei:
  - a) Orientierung der Körner nach den magmatektonischen Gefügeflächen.
  - b) Gravitative magmatische Anlagerung.

In der Natur sind noch Übergänge bekannt. In der bevorzugten Orientierung der Olivine im Dunit von Anghida, P. PAULITSCH (1953) möchte der Verfasser einen Übergang zwischen dem Fall 2a und 1 sehen. Die Bänderung der Chromite liegt in (ab) des Gefüges; die Olivine liegen nach der Makrogefügefläche (h01). Bemerkenswert ist der Unterschied in der Orientierung von großen und kleinen Olivinkörnern, den G. MARINOS u. G. MARATOS (1957) in griechischen Peridotiten beobachten; damit wird es möglich prae-para- und postkristalline Phasen der Verformung zu trennen.

J. LADURNER (1956) bringt Untersuchungen über tektonische Olivingefüge und weist auf die mögliche Mitwirkung von Zwillingen bei der bevorzugten Olivinregel bei anderen Gefügen hin. Zwillinge nach (110).

W. T. HUANG, und C. A. MERRITT, (1952) stellen bei Untersuchung der Olivinregel in Troktoolithen fest: Die Olivine in Gefügen mit gravitativer Differenziation zeigen keine bevorzugte Orientierung. In gebänderten Troktoolithen bildet  $N_{\text{apha}}$  der Olivine ein Maximum im Pol der Bänderungsebene und  $N_{\text{gamma}}$  ein deutliches Maximum innerhalb der Bänderungsebene.

Diese Ergebnisse stimmen mit jenen von F. J. TURNER (1943) an Peridotiten Neuseelands überein und bestätigen, daß die Olivinregel Hinweise auf die Genese der Olivin-führenden Gesteine geben kann.

Die eingehenden Untersuchungen über den Kornmechanismus von Epidot, J. LADURNER (1950), ergaben Biegegleitung in (001) und (101). Die nach der Verformung eingetretene Rekristallisation mit Füllung der Knickstellen führt zu einer Zunahme im Eisengehalt der neuen Epidote.

Die Untersuchungen des Berichterstatters über die bevorzugte Orientierung von Granat im Glimmerschiefer und Serizitschiefer zeigen eine Häufung der Rhombendodekaederfläche parallel der Schieferung. Daneben tritt noch eine hochsymmetrische Lage auf, nämlich Orientierung der dreizähligen Achse von Granat parallel der Richtung  $c$  des Gefüges. Nach den röntgenographischen Voruntersuchungen scheint die Teilbarkeit der Granatindividen nach bevorzugten Netzebenen des Granatgitters zu erfolgen.

Die Granat- und Glimmerholoblasten und das Fugengefüge eines kristallinen Schiefers untersuchte I. KNOFF (1949).

Die bevorzugte Orientierung von [100] der Glimmer wurde von O. BRAITSCH (1956) und in alpinen Tektoniten von W. F. BRACE (1954) festgestellt.

Neue Untersuchungen liegen auch über die Gefüge von Salzgesteinen vor. R. BALK (1949) untersuchte die Makrostruktur eines Salzdomes mit steil stehenden Faltenachsen. Steinsalz und Anhydrit sind linear ausgerichtet. Die Anhydritkristalle sind nach der kristallographischen Y-Achse gelängt und stellen sich parallel zur Faltenachse.

Für Gips ist die Einregelung der Spaltfläche (010) in die Ebene der Schieferung bekannt. A. M. TOMBA (1950) fand in den Schiefen der Ortlergruppe neue Absonderungen in den Gipskristallen, so daß nun etwa zehn indizierbare Absonderungsflächen bekanntgemacht sind.

### Rekristallisation

Nach den Untersuchungen von D. SCHACHNER-KORN (1954) liegen in rekristallisierten Bleiglanzgefügen die Oktaeder bevorzugt parallel der Gefügefläche (ac). Die zugehörigen Rhombendodekaederflächen besetzen einen geschlossenen (ac)-Gürtel. Die Aufspaltung der Maxima auf diesem Gürtel wird aus der symmetrischen Lage mancher Nachbarkörner verständlich.

Viele Körner besitzen eine in B lineare Gestalt; sie unterscheiden sich aber durch das Maß der Drehung um die gemeinsame Oktaederachse. Darnach und aus dem Fehlen von Verbiegungen muß auf ein rekristallisiertes Gefüge geschlossen werden. Zugleich wird darauf hingewiesen, daß die Interpretation von Rekristallisationsgefügen schwierig bleibt, weil nicht notwendig die Abbildung eines relikten Deformationsgefüges vorliegen muß.

I. NAKAYAMA, (1950) fand neuerlich ein Beibehalten der Richtung des rekristallisierten Quarzes gegenüber der Richtung des ursprünglichen Ausgangskornes.

Bei anderen Substanzen sind die Fälle bekannt, wo mit der Rekristallisation auch eine Umorientierung der vorliegenden Körner verbunden war und interne relikte Korngrenzen innerhalb eines einheitlich auslöschenden Kornes erhalten geblieben sind. Demnach sind zwei Fälle der Rekristallisation in bezug auf die Kornlage unterscheidbar. Einmal Erhaltung der vorliegenden Ausgangskornlage und zum anderen eine neue für die Rekristallisation spezifische Gefügelage.

Bei Quarz scheinen beide Möglichkeiten aufzutreten, während man für Kalzit ein typisches Rekristallisationsgefüge kennt. A. ALKER, (1955) untersuchte das Wachstumsgefüge von Kalzit in Tropfsteinen und weist auf die identen Ergebnisse von O. SCHMIDEGG (1928) hin.

Auf Wachstum nach der Wegsamkeit schloß O. BRAITSCH (1954) nach der Untersuchung eines inhomogenen Skapolithgefüges in einem Skapolith-Pyroxen-Granatfels.

T. YAMAGUCHI, (1952) diskutiert das Gefügebild von Porphyroblasten mit S-förmigen Einschlüssen und bestätigt zwei mögliche Fälle. Wachstum während der Deformation (Schneeball-Granat) und Abbildung einer relikten Falte.



Auch die Textur von rekristallisiertem Eis hat mehrere Formen. P. S. VADILLO, (1951) stellte nach der Untersuchung von Flußeis fest, daß bei einer Dicke der Eiskristalle bis zu 20 cm ihre optischen Achsen normal auf der Wasseroberfläche stehen. Die zweizähligen Nebenachsen weisen keine Häufung auf. An anderen Stellen sind Eisdecken bekannt geworden, die als Monokristalle betrachtet werden.

In ähnlicher Weise wie beim Anlassen von metallographischen Texturen findet Rekristallisation bei gebrauchten feuerfesten basischen Steinen statt. F. RINNE (1926) kam mit Hilfe des Ätzverhaltens von Periklas wegen der Verrundung der Ätzformen zu keinem entscheidenden Ergebnis über die bevorzugte Orientierung in Magnesitschmelzerzeugnissen.

W. ZEDNICEK (1956) hat die Frage aufgegriffen, ob die beobachtete Längung der Periklaskristalle in gebrauchten Magnesitsteinen auch einer bevorzugten Orientierung des Würfels entspricht. In Anschliffen wurde das Azimut der Spuren der Periklasspaltung und die Lage der Entmischungslamellen der Magnesiumferrite vermessen. Dabei wurde festgestellt, daß häufig die Spur der Spaltflächen parallel zur Feuerseite steht. An der kalten Seite des gleichen Steines fehlt diese Häufung.

Weitere Untersuchungen dieser Art mit Auskünften über die Polhöhen werden die Kinetik der Periklasrekristallisation in diesen Steinen und Hinweise auf den Zusammenhang zwischen Kristallorientierung und Korrosion und Feuerbeständigkeit erbringen.

### Gesteinsabsonderung

Bei der Absonderung und Teilbarkeit der Gesteine tritt die Frage der Überlagerung der durch die Art der Verformung geforderten Makrogefügefläche und der vom Korn betätigten Einzelfläche deutlich hervor. Zudem wird zwischen primären und sekundären Klüften unterschieden. Die sekundären Klüfte sind bedingt durch die bevorzugte Orientierung der Einzelkörner.

Die Untersuchung über die Absonderung der Gesteine ist eng verknüpft mit den Theorien der Schieferung. Man kennt nicht nur Schieferung nach der Gefügefläche (ab), es sind auch solche nach den Gefügeflächen (h01) oder (ac) u. a. bekannt.

R. L. INGRAM (1948) untersuchte die Teilbarkeit der Tonschiefer in bezug auf die mechanischen und physikalischen Ursachen.

Eine Frage, die immer wieder zur Untersuchung anregt, ist die Absonderung der Basalte. Es liegen schon mehrere Interpretationen vor, doch bleibt ihre allgemeine Anwendung offen. Nach einer Umsicht in dieser Frage ist mit von Ort zu Ort verschiedenem Maße der möglichen Ursachen zu rechnen. J. PETERLONGO (1951) untersucht die Einregelung der Einsprenglinge von Basalt, der eine hexagonale Absonderung zeigt. Es wurde eine deutliche Regelung parallel der Oberfläche des Basaltstromes in allen Teilen der Säule gefunden. Dieser Befund schließt große Konvektionsströme innerhalb der Säulen aus. Die Säulenbildung kann daher nicht durch derartige Ströme bedingt sein. Zum anderen kennt man aber Basaltsäulen, die in ihrer Vertikalen gegliedert sind. In diesen Teilstücken sind geschlossene

Wirbel möglich. Ähnliche Beobachtungen können an den hexagonalen Basaltsäulen des Alpenostrandes gemacht werden. Sie zeigen keine mit der Säulenform unmittelbar im Zusammenhang stehende Orientierung. Unterschiedliche Korngröße beeinflusst nicht nur die Sichtbarkeit dieser Effekte, sondern scheint auch wesentlich mit der Ausbildung der Säule verknüpft zu sein.

Zudem ist noch die elliptische Absonderung der Basalte bekannt. Die Größe dieser schalenförmigen Körper steht in Zusammenhang mit ihrer Oberflächennähe im magmatischen Raum.

Die verschiedene Absonderung der Gesteine ist schon eine lange Erfahrung. Sie wird ausgenutzt in der Steinbruchindustrie. H. MURAWSKI (1951) zeigt, daß durch die Vermessung der Säulenstellung Aussagen über die Form des Basalt-Lagers und die Abbaumöglichkeiten des Steinbruches gewonnen werden.

### Frostbeständigkeit

Auch bei grobkeramischen Erzeugnissen ist Absonderung bekannt. Sie tritt vor allem bei Massen hervor, die dem Frost nicht genügend standhalten. Für die Frostbeständigkeit sind mehrere Faktoren als maßgebend erkannt worden, die wesentlich mit der Art der Erzeugung des grobkeramischen Produktes zusammenhängen. Es sind dies: schlechte Homogenisierung, zu schnelles Trocknen, zu geringe Brenntemperatur, zu schnelle Kühlung. Außerdem war zu erwarten, daß bei der Fabrikation bereits Schichtflächen angelegt werden. Den quantitativen Nachweis über die Struktur von Dachziegeln lieferten O. W. BLÜMEL und P. PAULITSCH (1952). Mit der Vermessung der Drehlage von rund 700 Glimmerschüppchen konnte ein quantitativer Unterschied zwischen frostbeständigen und nichtfrostbeständigen Dachziegeln nachgewiesen werden. Ferner wurde beobachtet, daß die Art des Aufblätterns in Ziegelmitte und Ziegelrand mit der Regelung der Glimmerblättchen in Zusammenhang steht. Die absolute Glimmermenge scheint keinen Einfluß auf die Frostbeständigkeit zu haben. Ähnliche Erfahrungen sind auch bei verschiedenen Mörteln bekannt. Ein Einfluß der Korngröße auf die Güte der Regelung ist zudem deutlich geworden. Grobschuppige Glimmer bilden die durch die Verformung in der Presse bedingten Scherflächen (Falten) besser ab; feinschuppige Glimmer schwanken stark in ihren Drehlagen und erhöhen damit die innere Festigkeit des Gefüges.

Mit dieser Untersuchung war gezeigt, daß quantitative Aussagen auch über ein synthetisches Gefüge mit Hilfe des Universaldrehtisches möglich sind. Der Fabrikationsgang, im besonderen die Wirkung der Vakuumpresse sowie des Mundstückes kann auf diese Weise quantitativ kontrolliert werden und den aus der vorgegebenen Verformung berechneten Gefügedaten gegenübergestellt werden.

Auch H. SCHUNACKS (1957) Untersuchung über das Gefüge von Ziegeln erbrachte einen deutlichen Zusammenhang zwischen der Anisotropie der Druckfestigkeit und der Kornformregel der Glimmer. Die Druckfestigkeiten in den einzelnen Ziegelrichtungen betrugen 162—170—210 kg/qcm. Die größte Festigkeit wurde in Richtung des Maximums der Glimmerpole gefunden, nachdem die Homogenität des Gefüges durch Untersuchung von Parallelschliffen gesichert wurde.

### Schleifhärte

Die Anisotropie der Schleifhärte ist bei vielen Einkristallen schon quantitativ bekannt. H. TERTSCH hat die Schleifhärte für viele Mineralien erarbeitet und stellte sie (1949) zusammen für Quarz, Dolomit, Kalzit, Baryt u. a. Im einzelnen kann eine zwischen 30 und 50 % unterschiedliche richtungsabhängige Schleifhärte beobachtet werden. Aus diesem anisotropen Verhalten der Einkörner ist auch eine anisotrope Schleifhärte der Gefüge mit bevorzugter Kornorientierung zu erwarten. Sie wurde auch jüngst an steirischen Marmoren quantitativ erfaßt. W. TRONKO, (1952).

Bei Quarz kennt man die Reihe von größerer zu kleinerer Schleifhärte: Basis, Prisma und Rhomboeder. Dieses Ergebnis von Experimenten an Einkristallen findet sich auch in der Häufigkeit der Kornform von Quarzen in Sanden wieder. H. SCHUMANN (1942). Zudem ist der Zusammenhang zwischen Regelung der Quarze und der Güte von Quarzit-Schleifscheiben bekannt geworden.

Eine Mitwirkung der unterschiedlichen Schleifhärte ist auch bei der Form von Geröllen zu erwarten. Wie noch nicht veröffentlichte Untersuchungen des Verfassers über die Geröllform von verschiedenem Material, wie Kristallin-Marmor und Ziegelgerölle der Mittelmeerküste, zeigen, treten neben der Schieferungsfläche noch weitere Flächen als formgebend für die Gerölle hinzu und auch einzeln hervor. Die Ausbildung dieser Flächen steht im Zusammenhang mit der bevorzugten Orientierung der Gemengteile.

Bei der statistischen Untersuchung der Vickershärte in Gefügen ergab sich die Notwendigkeit, zwischen der Kristallhärte und der Gefügesteifigkeit zu unterscheiden. Während bei der Kristallhärte die Anisotropie des Einkorns (hart-weich) zum Ausdruck kommt, treten bei der Gefügesteifigkeit noch die Fragen der Haftfähigkeit der Körner untereinander und in einem Bindemittel hinzu. Neben der Kornorientierung muß noch ein weiterer Faktor berücksichtigt werden. Dieser kann bei Verwendung eines Vibrotesters nach W. SPÄTH (1954) erfaßt werden. H. TERTSCH (1954) hat diese Fragen ausführlich dargelegt.

### Druckfestigkeit

Über den Zusammenhang zwischen Druckfestigkeit und Gefüge liegen schon klassische Arbeiten vor. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß neben der bevorzugten Orientierung der Gemengteile auch die Kornform mechanische Bedeutung hat. Eine Zusammenfassung gab D. HOENES (1955). Die jüngst untersuchte Orientierung der Kalzite im Marmor von Reisach, Kärnten, läßt sich als ein fast Einkorngefüge beschreiben. Demnach sind auch extreme Werte für die richtungsabhängige Druckfestigkeit zu erwarten. Die Untersuchungen lieferten tatsächlich Druckfestigkeiten, die vom niederen zum höheren Wert ausgerechnet 40 % Unterschied ausmachen: in Richtung c des Gefüges 1320 kg/qcm, in Richtung a des Gefüges 931 kg/qcm; P. PAULITSCH (1954). Allgemein ist senkrecht zur Bänderung oder Schichtung der höhere Wert der Druckfestigkeit zu finden. Jüngst ist auch eine Abweichung von dieser Erwartung im Falle eines gebänderten



Amphibolites bekannt geworden. O. W. BLÜMEL (1957). Eine sorgfältige Probenahme, die genaue Beachtung der Orientierung der Probewürfel und Wiederholung der Versuche bestätigen diesen Befund. Der Zusammenhang dieser Werte der Druckfestigkeit mit den Daten des Korngefüges wird noch erarbeitet.

Das Druckfestigkeitsverhalten von Gesteinen im einachsigen Spannungszustand kann studiert werden, wenn die Reibung zwischen der Preßbacke und der polierten Druckfläche durch ein Schmiermittel reduziert wird. Erst bei hoher Druckbeanspruchung wird eine Behinderung der Querdehnung beobachtet. W. DREYER (1955) hat bei Basalt, Sandstein, Hartsalz und anderen Gesteinen den Verlauf der Kennlinie, Verformung zu Spannung in kg qcm, bei quasistatistischer Belastungssteigerung aufgenommen. Der geradlinige Anstieg der Kennkurve wird als Folge der ehemaligen Gebirgsdruckwirkung erklärt. Zugleich wurde die Abhängigkeit der Kennlinie von der Belastungsgeschwindigkeit untersucht. Miterhöhter Belastungsgeschwindigkeit ergab sich eine Zunahme der Verfestigung. Durch eine Temperung ließ sich bei Salzgesteinen die durch den Gebirgsdruck bedingte Anisotropie beseitigen. Sämtliche Proben waren orientiert entnommen. Bei den lagigen Körpern stand die Schichtung jeweils normal zur Längskante des Prüfkörpers. Vom Yule-Marmor hat H. A. LEPPER (1949) die Kennlinie, Verformung zu Druck, aufgenommen und hat die richtungsabhängige Festigkeit festgestellt. Die quantitative Kalzitorientierung hatte hierzu E. B. KNOPF (1949) beigebracht. Die Antisotropie der Druckfestigkeit erreichte über 50 %.

Auch bei verschiedenen allseitigen Drucken ist die Festigkeit der Gesteine untersucht worden. E. C. ROBERTSON (1955) fand eine Zunahme der Festigkeit bei höheren allseitigen Drucken. Stark plastisch waren die Karbonatgesteine, während die Silikatgesteine kaum plastisch waren. Gleichzeitig wurde die verschiedene Spannungsverteilung im Gestein, wie axial, axial und tangential, tangential und radial, untersucht.

### Industrie-Norm

Die Kenntnis von der bedeutenden Anisotropie der physikalischen Eigenschaften der Gesteine hat ihren Niederschlag auch in der technischen Normgebung gefunden.

Die Önorm B 3124 verlangt bei der Druckfestigkeitsprüfung von Naturstein: Bei ausgesprochen geschieferten oder geschichteten Gesteinen hat die Druckfestigkeitsprüfung ... auch bei einer Druckrichtung parallel zur Schieferung zu erfolgen. Im Falle eines stark gestreckten Gefüges auch noch in der dritten Richtung; K. KIESLINGER (1953).

Wie die Kommission der Europäischen Vereinigung der Erzeuger der feuerfesten Produkte (1956) berichtet, wird die Orientierung des Probekörpers bei der Prüfung der Druckfeuerbeständigkeit berücksichtigt. Desgleichen sehen die Vorarbeiten der DKG (1953) für die neue Frostprüfungsnorm eine Kennzeichnung des Scherbengefüges und des Scherbenaufbaues vor.

### Wärmeleitfähigkeit

Mehrfach schon wurde die Wärmeleitfähigkeit und Wärmeausdehnung von Mineralen und keramischen Massen untersucht. Mitunter findet sich auch eine qualitative Berücksichtigung des Gefüges. Eine quantitative Erfassung des Gefüges und Gegenüberstellung der Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit wurde im Marmor von Reißach ausgeführt; P. PAULITSCH und W. TREFFNER (1954). Die Anisotropie erreichte einen Wert von 3,7%, wobei die Fehlergrenze der Meßmethode bei 0,2% liegt. Aus der Fast-Einkorn-Regel von Kalzit wäre ein Unterschied in der Wärmeleitfähigkeit der einzelnen Richtungen von 21% zu erwarten, wie sie der Kalzit-Einkristall liefern würde. Außerdem wäre der größte Wert in Richtung *c* des Gefüges zu vermuten. Tatsächlich ist aber in der Gefügerichtung *c* die geringste Wärmeleitfähigkeit aufgetreten. Eine Interpretation der relativen Anisotropiewerte des Gesteins muß daher die weiteren Gemengteile, Glimmer und Quarz, sowie die Porenlage mit berücksichtigen. Die absolute Wärmeleitfähigkeit im Gestein war stets kleiner als im Kristall und wird vorwiegend von der Korngröße und der Porenführung abhängen.

### Mischkörperberechnung

Eine Überprüfung dieser Befunde kann mit Hilfe der Mischkörpertheorie erfolgen. Diese hat sich die Aufgabe gestellt, die Eigenschaften von Mischkörpern rechnerisch zu erfassen. Die skalaren Eigenschaften, wie Dichte oder spezifische Wärme, können bereits additiv gewonnen werden. Bei den vektoriellen Eigenschaften muß noch das Gefüge berücksichtigt werden. Zu den vektoriellen Eigenschaften zählen dabei alle jene, die dem Grundgesetz der stationären Strömung gehorchen. Sie können als Leitfähigkeitseigenschaften bezeichnet werden. Darunter fallen:

- a) mengeleitende Eigenschaften: elektrische Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit, Gasdurchlässigkeit, Diffusionskonstante;
- b) feldleitende Eigenschaften: magnetische Permeabilität u. a.

Beim Marmor von Reisach konnte nach der Kenntnis der quantitativen Kornlagen im Gefüge versucht werden, die Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit zu berechnen; O. TORKAR und P. PAULITSCH (1955).

Für die erste rechnerische Behandlung erwies sich das reale Gefüge zu vielgestaltig, denn neben dem Maximum trat auch ein Pendeln der Gemengteile aus dieser Lage hervor. Aus diesem Grunde wurde der Rechnung ein vereinfachtes Gefügemodell vorgelegt, das nur die Maxima berücksichtigte. Neben der Kenntnis der Drehlage mußte auch der Typ der Ortslage bekannt sein, z. B. ob die Glimmer eine homogene Schicht bilden oder keine solche Brückenbildung haben.

Für die Berechnung der Mischkörper stehen mehrere Formeln zur Verfügung, so von K. LICHTENECKER, O. WIENER, J. C. MAXWELL, L. LORENZ, C. J. F. BÖTTCHER, D. A. G. BRUGGEMANN und O. TORKAR.

Die verwendete Formel lautet:

$$y = \frac{(x_1 \cdot y_1 + x_2 \cdot y_2) \cdot K \cdot y_1 + y_1 \cdot y_2}{x_2 \cdot y_1 + x_1 \cdot y_2 + K \cdot y_1}$$

Dabei bedeuten:

- $y$  = gemessene Leitfähigkeit des Mischkörpers in einer Richtung.  
 $y_1$  und  $y_2$  = die den zugehörigen Komponenten entsprechende Leitfähigkeit, wobei  $y_1$  diejenige mit der größeren Leitfähigkeit ist.  
 $x_1$  und  $x_2$  = die Volumanteile in Prozenten;  $x_1 + x_2 = 1$ .  
 $K$  = Strukturfaktor, welcher zwischen 0 und Unendlich liegt.

Die Größe des Strukturfaktors  $K$  ist von vielen Faktoren abhängig und von sehr komplexer Natur.  $K$  hängt ab von der Drehlage, der Ortslage, der Kornform und vom Verhältnis der Leitfähigkeit der einzelnen Komponenten. Die Mitwirkung dieser Faktoren im Gefüge ist sehr verschieden. Da viele von ihnen meßbar sind, kann jeder Größe von  $K$  ein spezielles Gefügebild zugeordnet werden.

$K = 1$  entsprechen kugelförmige Körner mit statistischer Verteilung in bezug auf die Ortslage.

$K = 0,1$  entsprechen Blättchen ohne Brückenbildung, die parallel orientiert sind und normal auf der Meßrichtung stehen.

Unter diesen Vorsetzungen konnte die Wärmeleitfähigkeit in drei Richtungen des Gefüges berechnet werden. Da die Leitfähigkeit der Korngrenzen und Intergranularen nicht bekannt ist, konnte keine völlige Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Werten erzielt werden. Diese ist aber als gut anzusprechen, besonders in Hinblick auf die Relation der Größen in den einzelnen Gefügerichtungen untereinander.

Eine Fortführung dieser Untersuchungen in Richtung auf eine quantitative Erfassung des Gefüges und seiner Eigenschaften erscheint demnach möglich.

## II.

Die klassischen Methoden der Gefügeanalyse mit dem Universaldrehisch haben eine wesentliche Entwicklung erfahren; hinzu kommen neue oder in der Gefügeanalyse noch nicht angewandte Methoden.

### Optische Methoden

Wird neben den am U-Tisch ermittelten Drehlagen der Körner auch ihre Ortslage im Gefüge quantitativ festgehalten, was etwa durch eine Mikrofotographie geschehen kann, so spricht man von einer Achsenverteilungsanalyse (AVA). B. SANDER hat diese (1934) für jene Gefüge empfohlen, deren Diagramme nicht ineinander überführbar waren, d. h. sie konnten nach Rotation aus verschiedenen Schnittlagen nicht zur Deckung gebracht werden. Durch die AVA wird es möglich, in Gefügen, die eine derartige Inhomogenität zeigen, einzelne homogene Bereiche herauszufinden und sie zu Richtungsgruppen im Gefüge zusammenzufassen. H. RAMSAUER (1941) hatte diese Arbeitsweise bereits zur Untersuchung von Quarztektoniten ausgeführt; siehe vier Farbtafeln in B. SANDER (1950) und (1951).

Den gleichen Arbeitsvorgang wendete D. SCHACHNER-KORN (1948) schon früh bei der Frage nach dem Deformationsmechanismus von Bleiglanz an. Hierbei war die Nachbarschaft der Körner im Gefüge wesentlich.



Nun gehört die AVA zu fast jeder gefügekundlichen Untersuchung. J. LADURNER (1952) bringt die AVA von Korundgefügen mit der Frage nach der Beteiligung von Zwillingen an der bevorzugten Orientierung und fand den Fall des Interngefüges unverlegt in Korund und eine in B lineare Gestalt der Mikroerzkörper. Zugleich konnten Richtungsgruppen nachgewiesen werden, die in den Scherflächen des Gefüges liegen.

E. B. KNOPF (1949) bringt die AVA von Kalzit in künstlich beanspruchten Marmoren.

P. PAULITSCH (1950) verwendet die AVA bei der Frage der Beteiligung von Quarzzwillingen an der Regel und bei dem inhomogenen Gefüge von Quarzaugen. Eine neue AVA von Kalzit bringt I. SCHÜLLER (1954).

O. MELLIS (1951) gibt ein Hilfsmittel für die AVA durch ein Nomo-gramm zur Lokalisierung von Mineralkörnern auf dem U-Tisch.

Weitere Anwendungen dieser Arbeitsweise stehen bevor, denn sie hilft wesentlich mit, die jeweiligen Faktoren bei der Bildung von homogenen und inhomogenen Gefügen im ganzen und die Frage des Kornmechanismus im einzelnen zu klären.

Über die Genauigkeit von U-Tischmessungen haben H. W. FAIRBAIRN und T. PODOLSKY (1951) neue Untersuchungen ausgeführt und stellen fest, daß die Genauigkeit bei mehrfacher Messung meist unter  $\frac{1}{2}^\circ$  liegt.

Die meisten Drehtischuntersuchungen wurden bisher im orthoskopischen Strahlengang ausgeführt. Diese Anordnung führt besonders bei hoch doppelbrechenden Substanzen zu Schwierigkeiten und macht die Anwendung von optischen Hilfsblättchen mit hohen Farbordnungen schon für die Messung von optisch einachsigen Kristallen notwendig. Neue grundsätzliche Ausführungen über die Berücksichtigung der Lichtbrechungsunterschiede zwischen Mineral und Segment brachte M. BEREK (1949). Vereinfachungen werden durch die Vermessung der Drehlage der Körner im konoskopischen Strahlengang erzielt.

H. SCHUMANN (1937) und (1955) verdanken wir das Drehkonoskop, das sich besonders gut für die Untersuchung stark doppelbrechender Präparate eignet und große Genauigkeit bei der Einstellung der optischen Achsen liefert. Der gleiche Autor (1933) weist auch auf die Möglichkeit der Orientierungsbestimmung von einachsigen Mineralen ohne Drehtisch hin. Hierbei wird die Polhöhe und das Azimut der kristallographischen und optischen Hauptachse aus der Form der konoskopischen Interferenzfigur erhalten. Weiter wird (1951) gezeigt, daß die drehkonoskopische Methode sich für die Untersuchung loser Sedimentkörner besonders gut eignet. Die Körner besitzen im allgemeinen eine rundliche Form, wodurch Verzerrungen der konoskopischen Interferenzfigur weniger in Erscheinung treten.

Für stark eigenfarbige, keilrandige Minerale in Pulverpräparaten zeigt H. MEIXNER (1952), daß der Charakter der Schwingungsrichtung mit Hilfe der Stark'schen Methode und des Berek-Kompensators bestimmt werden kann.

E. NICKEL und I. DÖNHOF (1955) verwenden den binokularen Tubus nach BORDET und PILLER, der zur Vermessung von morphologischen und

optischen Richtungen wechselweise verwendet werden kann. Ein Gütevergleich zwischen ortho- und konoskopischen U-Tisch Methoden gewinnt aber bei gleicher Kornzahl und homogenem Gefüge.

Es ist allgemein so, daß konoskopische und orthoskopische Dreh-Tisch-Methoden sich nicht ausschließen, sondern einander ergänzen und die primäre Fragestellung die Methode diktiert.

Für korngefügekundliche Fragen verwendet P. PAULITSCH (1956) das Drehkonoskop. Die beobachtete Häufung der Achsenebene der optisch anomal zweiachsigen Kalzite fällt zusammen mit der Ebene der Verformung im Einkorn und Gefüge.

Ein weiterer Einsatz des Drehkonoskopes ist dort zu erwarten, wo mit der Lage der optischen Achsenebene im Korn auch die Ebene des Gefüges (ac) und damit die Richtung des tektonischen Transportes erhalten werden kann.

Auf die Möglichkeit der Orientierungsbestimmung von Gesteinsgemengteilen mit Hilfe der Durchlichtfotometrie weist W. BORCHERT (1949) hin. Anwendbar ist diese Methode besonders auf kleine Korngrößen. Sie gibt vorerst die Tatsache einer bevorzugten Orientierung, nicht aber den Einregelungstyp an. Es ist zu erwarten, daß die Anwendung solcher integrierender Methoden bei technischen Fragen erfolgt.

Eine ähnliche Methode in Form einer Variation der Gipsblättchenmethode wurde neuerdings von J. D. MARTINEZ (1955) zur Bestimmung der Quarzlagen im Sandstein angewendet.

Eine spezielle Methodik und Präparation mußte bei der Untersuchung der Gefügedaten von Gletschereis angewendet werden; Die Größe der Präparate erfordert entsprechend große optische Geräte, die nach dem U-Tischprinzip handlich nach H. BADER (1951) gebaut wurden. Daneben kommt zur Bestimmung der kristallographischen Hauptachse noch die Erzeugung von Schmelzfiguren in Betracht; diese werden mit Hilfe des mit einer Linse gesammelten Sonnenlichtes erzielt.

Über die räumliche Abbildung von Schneegefügen als Dauerpräparat berichtet A. FUCHS (1953), wobei im Negativ-Abdruckverfahren Plexiglasgel und Äthylchlorid verwendet werden.

Die Methoden zur Bestimmung der Drehlage im Auflicht hat D. SCHACHER-KORN (1934) ausführlich dargelegt. Allgemein werden morphologische Daten, Zwillingslamellen, Gleitflächen und Zonarstruktur erfaßt. Die rein optischen Eigenschaften im Auflicht, Reflexionspleochroismus, können wegen der vorhandenen Schwierigkeiten noch nicht im ausreichenden Maße herangezogen werden. H. EHRENBERG (1950) berichtet über ein endgültiges Modell des U-Tisches für Anschliffe. H. SCHNEIDERHÖHN (1952) weist ebenfalls auf diese Methoden hin.

Die Infrarot-Mikroskopie hat noch kaum Eingang gefunden. Die Untersuchung dieser opaken Minerale, die für Ultrarot eine gute Durchlässigkeit zeigen, ist zu erwarten. Von den bisher gemessenen Mineralen sind unter anderem zu nennen: Antimonit, Chromit, Hämatit, Wolframit. E. L. PERRINE und W. C. McCRONE (1950) berichten über ein vereinfachtes Infrarot-Mikroskop.

R. BAILLY (1948) verwendet als Aufnahmegerät eine lichtelektrische Zelle, die mit einem Galvanometer verbunden ist; damit können Absorptionskoeffizienten, Auslöschungsstellungen und pleochroitisches Verhalten abgeleitet werden.

Nach entsprechender Erweiterung dieser Geräte dürften sie auch in der Orientierungsbestimmung von opaken Mineralen, sowie bei der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Mischkristallen verwendet werden können.

Spezielle gefügekundliche Arbeiten unter Verwendung des Phasen-Kontrastverfahrens sind noch nicht bekannt. Seine Anwendung ist aber zu erwarten, im besonderen bei Fragen der stofflichen Verteilung im Gefüge. Hiermit können gegenüber den bisherigen Methoden bis zu einer Zehnerpotenz kleinere Differenzen der Brechungszahl zwischen zwei Substanzen festgehalten werden. Eine entsprechende Präparatdicke kommt, nach H. PILLER (1952), hinzu. Hinweise auf die Anwendung des Phasenkontrastverfahrens im Auflicht gab F. GABLER (1952).

Auch die Herstellung von Dünn- und Anschliffen hat Verbesserungen und Erweiterungen erfahren. Für die Untersuchung von Festkörpern sind Präparate erwünscht, die wechselweise im durchfallenden und auffallenden Licht verwendet werden können. F. GILLE (1952) bringt ein Verfahren zur Herstellung von polierten Dünnschliffen. In Alkohol und Tonerde können auch hygroskopische Substanzen poliert werden. Die Unterseite kann in Butylenglykol dünngeschliffen werden, das auch Salzminerale nicht angreift.

### Röntgenographische Methoden

W. BUNK, K. LÜCKE und G. MASING (1954) haben ein Zählrohr-Goniometer zur Texturbestimmung entwickelt. Ein ringförmiges Goniometer mit horizontaler Schiebung ermöglicht die Registrierung einer 0,5 qcm großen Probe. Bei fixer Einstellung des Zählrohres auf zwei Theta zum Primärstrahl wird die Besetzungsdichte der Lagenkugel für eine Netzebene abgetastet. Mit Hilfe des Durchstrahlverfahrens werden die inneren 70° der Lagenkugel auf Kleinkreisen erfaßt; das Rückstrahlverfahren liefert von zehn zu zehn Grad Abstand die Besetzung auf den Radien der Lagenkugel. Die ganze Polfigur kann auf diese Weise in dreieinhalb Stunden quantitativ erfaßt werden. Die vom Linienschreiber aufgezeigten Intensitäten brauchen bei Rückstrahlaufnahmen praktisch nicht korrigiert zu werden; beim Durchstrahlverfahren wirkt sich aber die Absorption schon deutlich aus und muß berücksichtigt werden. Mehrere Beispiele erläutern die Vorzüge gegenüber den bisherigen photographischen Aufnahmeverfahren, die besonders im quantitativen und zeitgünstigen Arbeiten liegen.

Das Verfahren mit dem neuen Zählrohr-Goniometer für die Texturbestimmung von H. NEFF (1956) beruht darauf, daß die Lagenkugel-Besetzung auf einer archimedischen Spirale registriert wird. Diese Arbeitsweise kommt der der Kristallographen auf dem zweikreisigen Goniometer nahe. Es gelingt dabei, die inneren 70° der Polfigur in einem fast kontinuierlichen Registriervorgang quantitativ aufzunehmen. Eine Umzeichnung der Ergebnisse auf eine stereographische Projektion wird nicht notwendig.



Gearbeitet wurde im Rückstrahlbereich. Dieses Verfahren wird besonders dort angewendet werden, wo mit optischen Methoden Schwierigkeiten auftreten, wie im Falle sehr kleiner Korngrößen.

Beim Seemann-Bohlin-Verfahren trifft ein divergierendes Strahlenbündel die Netzebene eines Gemengteiles, die verschiedene Winkel mit der Oberfläche der Probe einschließt. Der dabei für die Texturuntersuchung auftretende Fehler macht den halben Divergenzwinkel aus. Dieser muß deshalb klein genug gewählt werden. Bei Verwendung dieses Geiger-Zählrohr-Goniometers nach dem Seemann-Bohlin-Prinzip wird das Zentrum der Lagenkugel mit dem Rückstrahlverfahren erfaßt; G. WASSERMANN und J. WIEWIORSKI (1953). Für die äußeren Bereiche der Polfigur muß das Durchstrahlverfahren angewendet werden. Auch hier ist wegen der verschiedenen Strahlenwege für das einfallende und abgebeugte Röntgenlicht die Absorptionskorrektur notwendig. Drehung der Probe in sich und Parallelverschiebung erhöht das Probenvolumen während des Abtastens der Lagenkugel.

Debeyogramme zur Texturbestimmung von Gesteinen werden laufend ausgeführt. H. W. FAIRBAIRN (1943) schloß an die Arbeiten von B. SANDER (1934) an und zeigt die Abhängigkeit der Gesteinsabsonderung von der Regelung feinkörniger Tonschiefer-Gefüge. Neben der Textur wurden mit Hilfe von Röntgenaufnahmen zugleich die Mineralarten bestimmbar.

O. BRAITSCH (1954) führt eine sorgsame röntgenographische Bestimmung der Glimmerorientierung mit der Kegelkamera aus und stellt fest, daß der röntgenographische Nachweis einer bevorzugten Orientierung [100] nur in günstigen Fällen gelingt. Die optische Zweiachsigkeit bleibt ein empfindlicher Nachweis für die [100] Regel für Glimmer. Zugleich wird auf die grundsätzlichen Fragen der Mehrdeutigkeit von monoklin-symmetrischen Röntgenogrammen eingegangen und auf die ungleichmäßige Schwärzung (oben und unten) hingewiesen; liegen doch in den früheren Arbeiten zur röntgenographischen Bestimmung der Orientierung von Glimmer und Quarz einige Irrtümer vor.

Welche Vorsicht bei der Auswertung der Intensitäten von Texturaufnahmen notwendig ist, hat jüngst K. JASMUND (1956) an Hand von Guinier-Aufnahmen gezeigt. Es kann hierbei zu einer völligen Umkehr der Intensitäten von charakteristischen Linien kommen.

Ähnliches ist auch bei Texturaufnahmen von Quarz und Chalcedon bekannt; E. NEUWIETH (1952).

P. G. MARINOS (1948) führt mit Hilfe von Debeyogrammen qualitative Korngrößenbestimmung von Kalzitgruß in griechischen Marmoren aus. Zugleich ist eine geringe Textur angedeutet.

Eine Erhöhung der Meßgenauigkeit kann durch das Verfahren der Aequidensitometrie von Debeyogrammen nach W. KLEBER (1956) erreicht werden.

W. EPPRECHT (1951) weist noch auf die Möglichkeit der Kontaktröntgenaufnahme von Dünn- und Anschliffen in natürlicher Größe hin. Hierbei können Zonarbau und andere stoffliche Unstetigkeiten im Korninnenbau nachgewiesen werden. Ein weiterer Einsatz dieser Methode ist wegen des großen Interesses an Fragen der stofflichen Verteilung im Gefüge zu erwarten.

Bei grobkörnigen Proben ist es notwendig, mit der Röntgenmethode ein vergrößertes Probevolumen zu bearbeiten. Dies kann in mehrfacher Weise geschehen. Einmal Vergrößerung des Durchmessers des primären Röntgenstrahles, zum andern vergrößerte Probendicke. Wegen der allgemeinen Schwärzung wird man beim Durchmesser der Röntgenblende kaum über zwei Millimeter hinausgehen. Einer wesentlichen Verdickung der Probe steht die Absorption im Wege. F. REGLER (1955) schlägt das Drehpinselverfahren vor. Hierbei wird die Probe um eine zum Primärstrahl parallele Achse gedreht, die aber um wenige Millimeter exzentrisch angebracht wird. Der Film wird synchron um den Primärstrahl gedreht. Homogenität des bestrahlten Bereiches bleibt Voraussetzung für eine sinnvolle Interpretation. In gleicher Weise wurden auch die schon bekannten Methoden besprochen und auf ihre Vorzüge hingewiesen. Es sind dies das Planfilm-Durchstrahlverfahren, das Planfilm-Rückstrahlverfahren, das Kegel-Durchstrahlverfahren, das Kegel-Rückstrahlverfahren und das Doppelkegel-Verfahren.

B. SANDER und H. SACHS (1930) erhöhten das Gesteinsvolumen, indem das Präparat auf einem Goniometerkopf exzentrisch um die Achse des Röntgenstrahles gedreht wurde. Bei kugeligen oder zylindrischen Präparaten kann das Röntgengoniometer nach O. KRATKY (1930) zur Texturbestimmung verwendet werden. Mit Auswahlblende wird die Besetzung einer interessierenden Gitterebene auf der Lagenkugel festgehalten. Eine vorhandene Weißenbergkamera kann zu diesem Zweck umgebaut werden. Inzwischen ist auch der Neubau dieser Texturkamera erfolgt.

J. LEONHARDT (1930) verwendete bei röntgenographischen Gefügeuntersuchungen von Kalisalzen Laue-Aufnahmen.

K. JASMUND (1956) entwickelte zur schnellen Bestimmung von blättchenförmigen Tonmineralen eine neue Texturkamera.

G. W. BRINDLEY (1953) bestimmte die Orientierung von schuppigen Mineralen in Tonen und Tonschiefern. Dabei wurde die Intensitätsverteilung eines Basisreflexes auf einem Debey-Ring untersucht. Das ebene Präparat wurde in konstanter Stellung mit 2 Theta zum Primärstrahl für einen Basisreflex gehalten. Eine Korrektur für die Absorption ist nötig.

### Elektronenmikroskopische Methoden

Die Methoden der Elektronenmikroskopie sind bisher seltener zur Orientierungsbestimmung herangezogen worden. Es mag daran liegen, daß mehr qualitative Befunde über ein Gefüge erhalten werden und unmittelbar kaum quantitative Aussagen über den Regelgrad. H. RADZEWSKI (1956) berichtet über Untersuchungen dieser Art. Daneben können auch quantitative Untersuchungen über die Orts- und Drehlage von feinkörnigen Gemengteilen ausgeführt werden. Von einer zusätzlichen verschiebbaren Blende werden nur Elektronen eines bestimmten Bragg-Reflexes hindurchgelassen, so daß im Endbild nur jene Kristallite aufleuchten, die Energie in diesen Reflex senden; gleiche Drehlage aber verschiedene Ortslage im Gefüge. Andererseits kann auch nur ein Einkristall bzw. ein Kristallit ausgeblendet werden, so daß nur Elektronen, die durch diesen Kristall gegangen sind, zur Erzeugung

eines Beugungsbildes zugelassen werden. Auf diese Weise kann man von jedem Kristall eines Haufwerks die Reflexe ermitteln, die er im integrierenden Interferenzbild erzeugt. Damit ist eine Bestimmung der Orts- und Drehlage in feinstkörnigen Gefügen möglich. Der wechselweise verwendete Strahlengang bei dieser Kleinfeld-Beugungsanalyse kann den Ausführungen B. VON BORRIES, (1956) entnommen werden.

F. GRASENICK (1956) berichtet ausführlich über die Abdruck- und Bedampfungsverfahren und bringt elektronenoptische Stereobilder. Eine Anwendung auf gefügekundliche Fragen steht bevor; in qualitativer Weise ist sie bei feinkeramischen Produkten u. a. schon erfolgt.

Über die Deformation des Einkornes liegen elektronenoptische Untersuchungen an Kalzit vor, G. PFEFFERKORN und H. WESTERMANN (1952). H. STRUNZ (1950) brachte elektronenmikroskopische Aufnahmen von Kalkspat, der unter  $1 \mu$  keine Spaltflächen mehr zeigt. Ähnliche Feststellungen betreffen Periklas, der nur bei entsprechender Korngröße würfelig spaltet.

### Andere Methoden

Mehrfach wurden gänzlich neue Verfahren zur Gefügeanalyse herangezogen.

Da aus der optischen Vermessung häufig noch die Stellung der kristallographischen Nebenachsen offen ist, verwendet DUSAN NEMEC (1955) das piezoelektrische Verhalten von Gefügen, um diese auch bei der bevorzugten Orientierung der Gemengteile festzustellen. Demnach besteht im Granitmylonit von Jamolice eine strenge Orientierung der Quarze in a des Gefüges; Maximum I. Aus dem piezoelektrischen Verhalten dieses Gefüges kann geschlossen werden, daß neben einer guten Orientierung der kristallographischen Hauptachse auch eine bevorzugte Orientierung der kristallographischen Nebenachsen der Quarze vorliegt. Ähnliche Untersuchungen wurden noch an Turmalingefügen ausgeführt. In der Arbeit von H. HERITSCH und P. PAULITSCH (1954) wurde die Stellung der kristallographischen Nebenachsen von Quarz mit Hilfe von Laue-Aufnahmen bestimmt.

Auch die thermische Dilatation eines Gefüges kann zur Bestimmung der bevorzugten Orientierung der Gemengteile herangezogen werden. J. L. ROSENHOLTZ und D. T. SMITH (1951) erkannten mit dieser Methode eine Kalzit-Orientierung im Marmor. Die für 390 Kalzite berechnete thermische Dilatation stimmt gut mit den beobachteten Werten überein. K. KOHLER (1955) untersuchte die thermische Dilatation von Quarz parallel und normal zur Hauptachse und gibt für Sandstein einen Wert an, der näher am Wert normal e liegt. Untersuchungen über die Quarzorientierung liegen dazu nicht vor. W. FORKEL (1955) fand ebenfalls Orientierungseffekte bei der Dilatometeranalyse von Tonen.

Die Orientierung von Eiskristallen kann mit Hilfe der Epitaxie bestimmt werden. Eispräparate bei einer Temperatur über Null Grad zum Schmelzen gebracht, scheiden eine Anzahl kleiner Eiskristalle auf der Oberfläche nach Abkühlung wieder aus. Diese wachsen stets auf der Basis des alten Eiskristalles und geben damit die Orientierung der kristallographischen Hauptachse des alten Wirtkristalles wieder; P. S. VADLO (1951).



Es ist denkbar, daß bei Versagen anderer Methoden die Epitaxie eine weitere Anwendung zur Bestimmung der Orientierung in vielkristallinen Aggregaten finden kann. Hierbei müssen die Zusammenhänge zwischen Temperatur der Trägerfläche und die geometrischen Bedingungen der Netzmaschinen berücksichtigt werden.

H. TERTSCH (1950) berichtet über die Mikrohärteprüfung von Einkristallen und weist auf die Möglichkeit der kristallographischen Orientierungsbestimmung hin. Eine Anwendung auf Serienuntersuchungen in Gefügen erscheint trotz der komplexen Größe der Vickershärte möglich.

W. SPÄTH (1954) entwickelte einen Vibrotester zur Untersuchung der Gefügefestigkeit von synthetischen Texturen, mit dem statistisch über eine große Oberfläche des Probekörpers gearbeitet werden kann. Die Verteilung und Größe dieser Gefügefestigkeit (Härte) wird durch Isolinien dargestellt.

Bei der Fertigung von synthetischen Gefügen können zum Sichtbarmachen von Grobstrukturen Farbstoffe miteingebracht werden; H. SALMANG (1952).

Ätzfiguren werden als Orientierungsmittel für Einkristalle weitestgehend angewendet. Bekannt ist die Quarzätzung mit Flußsäure, wie sie von H. HERITSCH und M. BRANDENSTEIN (1951) für statistische Untersuchungen ausgeführt wurde. Diamant wurde bei der Orientierungsbestimmung der Ziehsteine mit Sauerstoffflamme in Wasserstoffatmosphäre geätzt; L. SCHULTING, H. L. SPIER und A. J. V. D. WAGT (1954).

Zudem sind Ätzmethoden bekannt, die stark selektiv am Einkristall arbeiten. Auf diese Weise wird es möglich bei geätzten Gefügen die Orientierung der Kristallite leicht zu erkennen u. a. mit der Reflexionsmethode.

Zur Aufklärung der Stoffverteilung im Gefüge (Ortslage) könnte auch die UV-Fluoreszenz-Mikroskopie herangezogen werden. A. KÖHLER und H. HABERLANDT (1949) beobachteten die Blaufluoreszenz der Feldspatfremdlinge in granitischen Gesteinen.

### Allgemeine Voraussetzungen der Gefügestatistik

Neben der Verfeinerung der Meßmethodik und dem Einsatz neuer Methoden zur Bestimmung der bevorzugten Orientierung der Kristalle werden laufend die Voraussetzungen für eine gleichmäßige und lückenlose Erfassung der Lagenkugel studiert. B. SANDER, KASTLER und J. LADURNER (1954) haben besonders den Einfluß des Schnitteffektes von formanisotropen Körnern auf die Lagenkugelbesetzung untersucht. Bei starker Formanisotropie entstehen Verzerrungen der statistischen Diagramme z. B. periphere oder zentrische, nicht reale Überbesetzungen, die B-Achsen vortäuschen können.

Die Ursache liegt darin, daß formanisotrope Gefügeelemente, Stäbchen und Scheiben, von ebenen Dünnschliffen nicht mit der gleichen Wahrscheinlichkeit in allen Schnittlagen getroffen werden. Diese ist eine Funktion des Winkels zwischen der jeweiligen Kornachse und Schliffnormale. Für ein Verhältnis der Scheibendurchmesser 1 : 5 liegt die Tabelle vor, an Hand deren die Anzahl der Körner in Abhängigkeit von der Polhöhe der Kornachse im Diagramm korrigiert werden muß. Biotitdiagramme erläutern die Auswirkung.

Die Korrektur ist stets dort notwendig, wo die Diagramme von verschiedener Drehlage durch konstruktive Rotation nicht ineinander überführbar sind; inhomogen. Die Korrektur ist weiter und vorwiegend notwendig bei schwach geregelten Gefügen, wie sie von Graniten bekannt sind. Liegen aber gut ineinander überführbare Diagramme vor, so besteht kein wesentlicher Schnitteffekt. Damit ist wieder gezeigt, daß die Kontrolle der Homogenität der Gefüge die Basis jeder Gefügeuntersuchung darstellt. Zugleich damit werden Überdeutungen und Fehldeutungen reduziert.

Auch TH. KAEMMEL (1955) zeigt nach eigener Ableitung die Wirkung der Gefügetracht an Hand von Biotitdiagrammen des Thüringer Hauptgranites.

Für die Beurteilung und Korrektur des Schnitteffektes ist es nun notwendig, die Korngestalten aus ihren Schnitten zu bestimmen. Ebene Schnitte können in manchen Fällen eine Heterometrie der getroffenen Körner nicht erkennen lassen.

B. SANDER (1955) hat deshalb vorgeschlagen, Kugelschnitte oder Polyederschnitte durch das Gefüge zu legen. Auf der schneidenden Kugel erscheinen die diametralen Schnitte der Körner eines homogenen Gefüges ohne Auslese. Die heterometrischen Körner sind in allen diametralen Schnitten in gleicher Anzahl zu beobachten. Die Anzahl der nichtdiametralen Schnitte ist ungleich.

Die Kugelschnitte können dazu dienen: Ausschaltung des Schnitteffektes von ebenen Schnitten; Betrachtung der Korngestalt und Verteilung gleicher Schnitte; Unterscheidung der Regel nach der Korngestalt von der des Kornfeinbaues; Kennzeichnung von Gefügen mit opaken Mineralen. Qualitative Korngrößenverteilung für isometrische Körner. Gewinnung von Hinweisen auf die Symmetrie des Gefüges aus der Symmetrie der Schnitte und damit kinematische bis dynamische Auskünfte über die Gefügewerdung. Auswahl der zu empfehlenden ebenen Schnittanlagen.

Weiter wird ein allgemeiner Arbeitsgang für die Bestimmung der Korngestalt aus Kugelschnitten gegeben, der in gleicher Weise für die Form von Poren und Intergranularen gilt.

Bei der Vermessung von optisch zweiachsigen Mineralen ist es prinzipiell notwendig, die Lage von nur zwei Halbachsen der dreiachsigen Ellipse zu bestimmen. Die Lage der dritten Halbachse ist geometrisch bedingt. Diesen geometrischen Zusammenhang untersucht O. MELLIS (1954) bei Variation der Lage an Hand der Lagenkugel und stellt ihn in cartesianischen Koordinaten dar. Dabei wird deutlich, daß die Streuung eines Vektors nicht unbedingt eine gleich große Streuung des anderen Vektors zur Folge hat. Das eine Maximum kann im Diagramm schärfer sein als das andere. Die in den Gefügediagrammen öfter auftretenden gespaltenen Maxima von optisch zweiachsigen Mineralen können als Vivianifensterkurve (Achterschleife) erklärt werden. Allgemein müssen bei der Interpretation der Besetzung der Lagenkugel von zweiachsigen Mineralen obige Zusammenhänge berücksichtigt werden, damit nicht geometrische Faktoren als genetische betrachtet werden. Zur Erfassung der Winkelverhältnisse zwischen zwei Großkreisen (Flächen) bleibt die stereographische Projektion anzuwenden. Weitere geometrische Zusammenhänge sind offen und können noch erarbeitet werden.

## Graphische und rechnerische Darstellung der Lagenkugeldaten

Nach der Eintragung der Koordinaten von Drehlagen in die ebene Projektion der Lagenkugel folgt die statistische Auswertung. Hierbei wird das Punktefeld mit einem Auszählkreis ausgezählt und die jeweilige Besetzungsdichte notiert. Zu diesem schon klassischen Arbeitsvorgang gibt es neuere Untersuchungen, im besonderen über verschiedene statistische Auszählverfahren von Punktediagrammen.

J. LADURNER (1952) stellt fest, daß quadratische oder hexagonale Auszählnetze in gleicher Weise verwendet werden können.

R. W. DUSCHATKO (1955) strebt eine Verkürzung der Zeit für die Herstellung und Auszählung von Gefügediagrammen an. Auf einem radialen Plexiglasarm können die Polhöhen sofort abgelesen werden, wobei pseudo-elliptische Figuren zur Eintragung der Punktedichtezeit bereits ausgespart sind.

Nach der Diskussion zwischen O. MELLIS (1942) und W. SCHMIDT (1942) über die Vorzüge der stereographischen und flächentreuen Projektion für die Gefügediagramme und über die entsprechende Form der Auszählfläche und Auszählungsart kann festgestellt werden, daß seither die Zeichnungen der Gefügediagramme die Anwendung der quantitativen Auszählung erkennen lassen. Häufig wird zur quantitativen Reproduktion noch das eingetragene Punktefeld beibehalten.

Eine geschlossene Darstellung von Meßergebnissen kann durch das „Würfelendiagramm“ erfolgen. In dieser Darstellung blickt man auf eine dreizählige Achse des Würfels so, daß die Verzerrungen auf allen drei Würfel Flächen gleich sind. Durch diese gleichzeitige Darstellung der Meßergebnisse aus allen drei Schnittlagen des Probekörpers wird besonders die Homo- oder Inhomogenität des untersuchten Gefüges deutlich. J. LADURNER (1952) verwendete diese Würfelendiagramme und zeigte zudem, daß die mit verzerrtem Kreis ausgezählten Punktefelder eine Verschiebung der Maxima bis zu  $10^\circ$  bringen können.

Soll eine genaue Darstellung des Regelungsgrades in einem Gefügediagramm erfolgen, so können die Flächen gleicher Besetzungsdichte planimetriert werden. Zudem kann eine kurvenmäßige Darstellung verwendet werden, in der die Flächenprozente mittels der Lote und ihrer Höhen auf den zugehörigen Flächenklassen eingetragen sind. Daraus konnte nach F. K. DRESCHER KADEN (1954) der Feinbau der Maxima festgestellt werden.

Bei diesen Kurven traten persistente „Rückschläge“ auf, die jeweils als Desorientierung einer ehemals vorhandenen bevorzugten Orientierung im Gefüge gedeutet werden. Solche Desorientierungen können erzeugt werden durch mehrfache Verformung, zum Beispiel bei wiederauflebender Deformation im letzten Stadium der Gefügewerdung oder bei assimilierten Gesteinen. Auch geometrisch bedingte „Rückschläge“ können erwartet werden.

TH. KAEMMEL (1955) verglich die Häufigkeitsverteilung in Glimmerdiagrammen mit der gerechneten mittleren Häufigkeit und ermittelte auf diese Weise die Schärfe der Regel.



Während die bisherigen Daten aus der graphischen Darstellung der ausgezählten Lagenkugelprojektion halbquantitativ sind, kann über die graphische Darstellung hinaus eine quantitative Auswertung der Besetzung der Lagenkugel erfolgen. Schwerpunktsvektoren können für die einzelnen Richtungen im Gefüge gerechnet werden. O. BRAITSCH (1956) hat dies an einfachen Diagrammen mit nur einem Maximum ausgeführt. Typische Gürteldiagramme können derzeit damit noch nicht bearbeitet werden. Auch für zweidimensionale Orientierung liegen vektoranalytische Auswertungen vor; J. R. CURRAY (1956); F. CHAYES (1949); u. a.

Diese Bearbeitungen bedeuten einen wesentlichen Schritt weiter in Richtung auf quantitativ vergleichbare und reproduzierbare Auswertungen von Vermessungen. Sie lassen deutlich erkennen, daß hierbei ein Grad der Genauigkeit erreicht ist, der für andere Bereiche der Disziplin noch offen ist.

### Zusammenfassung

Die Entwicklung der zur Gefügeanalyse verwendeten Methoden wird deutlich aus obiger Besprechung.

Die klassischen optischen Methoden im Dünnschliff und Anschliff haben eine Verfeinerung und eine Erhöhung der Genauigkeit erfahren. Dazu kommen neue Gesichtspunkte, wie integrierende Methoden. Zugleich beginnt ein verstärkter Einsatz der röntgenographischen Gefügeanalyse, die nunmehr mit Hilfe der Zählrohrgoniometer ein quantitatives und zeitgünstiges Arbeiten ermöglicht.

Elektronenoptische Methoden sind in der Gefügeanalyse noch seltener anzutreffen; bisher sind sie bei vorwiegend qualitativen feinkeramischen und metallographischen Gefüge-Studien bekannt.

Zahlreich sind die Fälle, wo neue, bisher noch nicht verwendete Eigenschaften der Gefügekörner zur Festlegung ihrer Gefügelage eingesetzt werden. So wurde das piezoelektrische Verhalten bei Quarz- und Turmalingefügen zur Bestimmung der Stellung der Nebenachsen im Gefüge verwendet. Zum gleichen Ziel wird die Röntgenmethodik bei Quarzkörnern eingesetzt.

Auch die kristallographische Gesetzmäßigkeit beim Aufwachsen von Eis auf Eiskristallen (Epitaxie) gibt die Lage des Eiskristalles wieder.

Ebenso führen Schmelzerscheinungen bei Eiskristallen zur Kenntnis der Orientierung. Statistische Härteprüfungen (Vibrotester) von polykristallinen Oberflächen lassen eine Kenntnis der Orientierung der Körner erwarten. Farbstoffe bei der Herstellung von synthetischen Gefügen mit eingebracht, ermöglichen ein Erkennen der Textur. Das Verhalten beim Ätzen von Kristallen liefert die Orientierung von Einkristallen und die Gefügelage. Dilatometeranalysen haben mehrfach schon Hinweise auf die Textur gebracht. — In steigendem Maße interessiert neben der Drehlage der einzelnen Körner auch ihre Ortslage im Gefüge. Zur Festlegung dieser stofflichen Verteilung im Gefüge sind bereits mehrere Methoden angewendet worden, wie die UV-Fluoreszenz und Röntgenkontaktaufnahmen. Neben dem Einsatz von neuen Methoden zur Erfassung des Gefüges wurde auch die Voraussetzung für eine gleichmäßige Registrierung der Lagenkugel untersucht. Es erfolgten Berücksichtigung von Schnitteffekt und Ver-

wendung von Kugelschliffen, ferner die Aufklärung der geometrisch bedingten Lagen der drei aufeinander senkrecht stehenden Vektoren optisch zweiachsiger Kristalle. Der Feinbau der Maxima wird studiert, und Schwerpunktvektoren ermöglichen eine quantitative Darstellung der Lagenmangfaltigkeit auf der Lagenkugel.

Von den in der Tabelle aufgezeigten vielfältigen Möglichkeiten der Anwendung wurden die jüngeren Arbeiten von folgenden Bereichen ausgewertet:

Kornmechanismus und Orientierung von Kalzit, Quarz, Glimmer, Olivin, Epidot, Granat, Anhydrit und Gips.

Rekristallisationsgefüge von Bleiglanz, Quarz, Skapolith, Eis, Kalzit und von Periklas in technischem Gefüge.

Die Absonderung der Gesteine und die Kornorientierung in Basalt und Tonschiefer.

Das Glimmergefüge und die Frostbeständigkeit von grobkeramischen Erzeugnissen.

Die Schleifhärte von Einkristallen und Gefügen im Zusammenhang mit der Form von Geröllen.

Die Vickershärte von Einkristallen und die Gefügesteifigkeit.

Die richtungsabhängige Druckfestigkeit von Gesteinen und ihr Gefüge, in Hinblick auf Drehlage und Kornform seiner Gemengteile. Ferner die Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit und der Versuch, die physikalischen Leitereigenschaften (menge- und feldleitende Eigenschaften) mit der Mischkörperformel zu berechnen, nachdem die Ortslage und Drehlage der Gemengteile durch die U-Tischmessung bekannt sind.

Dieser Überblick kann keineswegs Vollständigkeit beanspruchen. Er soll nur einige Anwendungen und die Entwicklung der Gefügekunde in den letzten Jahren auf verschiedene Wissensgebiete gezeigt haben. Besonders bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Gefügekunde die Zeit der reinen Analyse lange verlassen hat. Gefügekundliche Arbeiten weisen bereits vor der analytischen Untersuchung eine konkrete weitere Fragestellung auf. Das Gefüge kann hierbei als ein von der Natur ausgeführtes Experiment betrachtet werden und auf eine sinnvolle Frage die Antwort und Entscheidung geben. Darüber hinaus sind besondere Erfolge der experimentellen Gefügekunde bei der künstlichen Gefügeänderung von Karbonatgefügen zu verzeichnen.

Die Gefügekunde arbeitet bereits auf synthetischem Gebiete. Synthetische Texturen — polykristalline Aggregate — werden zu dem Ziele erzeugt, durch ein Fast-Einkorngefüge die Anisotropie des gelegentlich schwer erhältlichen Einkornes zu erreichen und auszunützen.

Die gefügekundlichen Methoden sind noch wesentlich auf das Gebiet der Entwicklungsarbeit abgestimmt. Für eine Anwendung in der laufenden, täglichen technischen Betriebskontrolle liegen in den integrierenden Methoden bereits Anhaltspunkte vor.

Weiter kann bemerkt werden, daß durch die Bestimmung der natürlichen Gesteinsgefüge und durch das bereits vorliegende Verständnis ihrer Gefügewerdung eine große Vorarbeit für die technischen Gefüge geleistet ist. Finden sich doch zahlreiche Analoga zwischen den natürlichen Gesteinsgefügen und den Gefügen, die der technische Alltag liefert.

## Literatur

## I.

- ALKER, A.: Das Wachstumsgefüge in Tropfsteinen. — Mitt. Joanneum, Graz. Abt. Min. (1955).
- BALK, R.: Structure of grand saline salt dome, van Zandt County, Texas. — Bull. Am. Ass. Petrol. Geol., **33**, 1791—1829 (1949).
- BLÜMEL, O. W., PAULITSCH, P.: Gefügeuntersuchungen an Dachziegeln. — Ton-industrie-Ztg. keram. Rdsch., **76**, 256—258 (1952).
- BLÜMEL, O. W.: Manuskript in freundlicher Weise zur Einsicht erhalten. (1957).
- BRACE, W. F.: Die Einregelung von [100] der Hellglimmer in alpinen Tektoniten. — Anz. Öst. Akad. d. Wiss., math.-naturw. Kl., **91**, 79—83.
- BRATTSCH, O.: Über ein inhomogenes Skapolith-Gefüge. — TMPM, **IV**, 65 (1954).
- DREYER, W.: Über das Festigkeitsverhalten sehr verschiedenartiger Gesteine. — Diss. Clausthal. (1955).
- FAIRBAIRN, H. W.: Deformation Lamellae in Quartz from the Ajibik Formation, Michigan. — Bull. Geol. Soc. Am., **52**, 1265—1278 (1941).
- GRIGGS, D., MILLER, W. B., HANDIN, J. W., TURNER, F. J., CH'IH, C. S., u. a.: Deformation of Yule Marble. — Bull. Geol. Sci. Am., **62**, 853—906 u. 1385—1406, (1951).
- HIETANEN, A.: On the petrology of Finnisch Quarzites. — Bull. Geol. Finland. (1938).
- HOENES, D.: Mikroskopische Grundlagen der technischen Gesteinskunde. — Handb. Mikroskopie i. d. Technik. — Bd. **IV/1**, S. 323—681 (1955).
- HUANG, W. T., MERRIT: Preferred orientation of olivine in troctolite of Wichita mountains, Oklahoma. — Amer. Min., **37**, 865—68 (1952).
- INGERSON, E., TUTTLE, O. F.: Relations of Lamellae and Crystallography of Quartz and Fabric Directions in Some Deformed Rocks. — Transactions Am. Geophysical Union, **26**, Part I, S. 95—105 (1945).
- INGRAM, R. L.: Fissility and nonfissility in shales and mudstones. — Bull. geol. Soc. Amer., **59**, Nr. 12, Teil 2, 1331 (1948).
- KIESLINGER, K.: Die neue österr. Gesteinsnormung. — Geol. u. Bauwes., **20**, 1—5 (1953).
- Komiss.-Bericht: Über die Prüfung feuerfester Erzeugnisse auf Druckfeuerbeständigkeit. — Radex Rdsch., S. 263 (1956).
- KNOFF, E. B.: Fabric changes in Yule marble after deformation in compression I, II. Experimental deformation of Yule marble. — Amer. J. Sci., **247**, Nr. 7, 433 bis 461 u. Nr. 8, 537—569 (1949).
- KNOFF, J.: Teilbewegung und Fugengefüge in einem krist. Schiefer. — Ber. Nat. Med. Ver., Innsbruck (1949).
- LADURNER, J.: Deformation, Wachstum und Regelung der Epidote als Gefügekorn und Einkristall. — Anz. Österr. Akad. Wiss. math.-naturw. Kl., **87**, 130—134 (1950).
- Das Verhalten des Olivins als Gefügekorn in einigen Olivingesteinen. — TMPM, **5**, 21—36 (1956).
- LEPPER, H. A., jr.: Compression tests on oriented specimens of Yule marble. — Amer. J. Sci., **247**, Nr. 8, 570—574 (1949).
- MARINOS, G., MARATOS, G.: Greek Olivinites. Geol. geophys. Res. TOM **V**. Vol. Nr. 2. S. 1—12. (1957).
- MURAWSKI, H.: Die Auswertung der Innenstrukturen von Basaltvorkommen für die Praxis. — Z. dtsch. geol. Ges., **103**, 414—415 (1951).
- NAKAYAMA, I.: Petrofabric Study of the Oboke Phyllite Sandstone. — J. Geol. Soc., Japan, **56**, 433—438. Jap. m. engl. Zusammenf. (1950).
- PABST, A.: Transformation of Indices in Twin Gliding. — Bull. Geol. Soc. Am., **66**, 897—912 (1955).



- PAULITSCH, P.: Zweiachsige Kalzite und Gefügeregelung. Der Bänderkalk von Reißbach, Gailtal, Kärnten. — *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* (3. Folge), **2**, 180—197, 12 Gefügediagramme (1951).
- Undulation in Gefüge und Korn. — *Fortschr. Min.* 1954, 83 (1953).
- Olivinkornregelung und Genese des chromitführenden Dunits von Anghida auf der Chalkidike. — *Tschermaks min.-petr. Mitt.* (3. Folge), **3**, 158—166 (1953).
- Zusammenhang zwischen techn. Eigenschaften und Gefüge eines Marmors. Mit Beitrag von W. TREFFNER. — *Radex Rdsch.*, 206—213 (1954).
- Die optische Achsenebene als Ebene der Deform. im Einkorn und Gefüge von Kalzit. — Carintha, ANGEL — Festband (1956).
- PEHRMANN, G.: Calcit mit Translation nach der Basis. — *N. Jb. Mh. Min.*, 155 (1952).
- PETERLONGO, J.: L'orientation des microlites dans les prismes des coulées volcaniques. — *C. R. Séances Soc. Gel. Grance*, **12**, 206—208 (1951).
- RINNE, F.: Thermotaxie als Problem der orientierten Kristallisation. — *Z. Kristallogr.*, **64**, Heft 1/2, S. 71—75 (1926).
- ROBERTSON, E. C.: Experimental Study of the strength of rocks. — *Bull. Geol. Soc. Amer.*, **66**, 1275—1314 (1955).
- SCHACHNER-KORN, D.: Ein Wachstums- und ein Rekristallisationsgefüge von Bleiglanz aus einer rheinischen Lagerstätte. — *TMPM*, **IV**, 111 (1954).
- SCHMIDEGG, O.: Über geregelte Wachstumsgefüge. — *Jb. Geol. Bundesanst. Wien*, **78**, S. 1 (1928).
- SCHUMANN, H.: Zur Korngestalt d. Quarze in Sanden. — *Chem. Erde*, **19**, S. 131 (1942).
- SCHUNACK, H.: Gefügeuntersuchung an Baustoffen. — *Silikattechnik*, Berlin (1957).
- TERTSCH, H.: Bemerkungen zum Problem der Gefügefestigkeit. — *Tscherm. Min. Petr. Mitt.* (3. F.), **4**, 225—231 (1954).
- TOMBA, A. M.: Petrographische und Gefüge-Studien an Stifser metamorphen Gipsen. — *Acta geol. alpina — Univers. Bologna* No. 3, 1—21 (1950).
- TORKAR, K., PAULITSCH, P.: Die Anwendung der Mischkörpertheorie auf Gesteinsgefüge. — *Z. Phys. Chem. N. F.*, **3**, 1/2 (1955).
- TRONKO, W.: Diss. Univ. Graz (1952).
- TURNER, F. J.: *Roy. Soc. N. Z. Trans.*, **72**, 280—300 (1943).
- Note on The Tectonic Significance of Deformation Lamellae in Quartz and Calcite. — *Transaction Amer. Geophys. Union*, **29**, 4 (1948).
- Deformation Twinning on (10 $\bar{1}$ 1) and (02 $\bar{1}$ 1). — *TMPM*, **IV**, 28 (1954).
- VADILO, P. S.: Struktur des Flußeises. — *Priroda* (russ.), **40**, Nr. 3, 52—53 (1951).
- YAMAGUCHI, T.: On the S-Shaped Curve of Inclusions in the Porphyroblast and the Role of the Compression. — *J. Geol. Soc., Japan*, **58**, 177—181. Jap. m. engl. Zusammenf. (1952).
- ZEDNICEK, W.: Orientierte Periklaslängung in gebrauchten feuerfesten basischen Steinen. — *Radex Rdsch.* (1956).

## II.

- BADER, H.: Introduction to ice petrofabrics. — *J. Geol.*, **59**, 519—536 (1951).
- BAILLY, R.: Infrared light for Mineral Determination. — *Amer. Miner.*, **33**, 519—531 (1948).
- BEREK, M.: Grundsätzl. zur U-Tischmessung. — *SMPM*, **28**, 1 (1948).
- BORCHERT, W.: Photometrie von Dünnschliffen. — *Fortschr. Min.*, **28**, 21 (1949).
- BORRIES, B. v.: Fortschritte und Grenzen der Übermikroskopie. — *Radex-Rdsch.*, 200—225 (1956).
- BRAITSCH, O.: Röntgenographische Orientierungsbestimmung an Glimmern mit besonderer Berücksichtigung der [100]-Regel. — *Heidelberger Beitr.*, **IV**, 333—341. (1955).
- Quantitative Auswertung einfacher Gefügediagramme. — *Heidelberger Beitr.*, **V**, 210, (1956).

- BRINDLEY, G. W.: An X-ray method for studying orientation of micaceous minerals etc. — *Min. Mag.*, **30**, 71—78 (1953).
- BUNK, W., LÜCKE, K., MASING, G.: Zur Anwendung des Zählrohrs für die Texturbestimmung. — *Z. Metallkunde*, **45**, 269—275 (1954).
- CHAYES, F.: in H. W. FAIRBAIRN, Structural petrology of deformed rocks. (1949).
- CURRAY, J. R.: The analysis of two dimensional orientation data. — *J. Geol.*, **64**, 117 bis 131 (1956).
- DRESCHER-KADEN, F. K.: Zur Darstellung des Regelungsgrades eines Gefüges. — *TMPM.*, **IV**, 159—176 (1954).
- DUSCHATKO, R. W.: Mechanical aid for plotting and counting out pole diagrams. — *Bull. Geol. Soc.*, **66**, 1521—1423 (1955).
- EHRENBERG, H.: Ein neuer Universaldrehtisch für Anschliffe und seine Anwendungsmöglichkeiten. — *Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen* **III**, 65—69 (1950).
- EPPRECHT, W.: Die Anwendung der Mikroradiographie in der Petrographie und Mineralogie. — *SMPM.* (1951).
- FAIRBAIRN, H. W.: Petrofabric Analysis and some possible application. — *Canad. Mining J.*, p. 263 (1935).
- FAIRBAIRN, H. W., PODOLSKY, T.: Notes on Precision and Accuracy of Optic Angel Determination With The Universal Stage. — *Amer. Min.*, **36**, 823—832 (1951).
- FAIRBAIRN, H. W.: X-Ray Petrology of Some Fine Grained Foliated Rocks. — *Amer. Min.*, **28**, 246—256 (1943).
- FORKEL, W.: Qualitative und quantitative Untersuchungen an Dilatometerkurven von Tonnen. — *Heidelberger Beitr.*, **V**, S. 1 (1955).
- FUCHS, A.: Räumliche Abbildung von Schneegefügen als Dauerpräparat. — *Z. Gletscherkunde und Glacialgeol.*, Bd. **II**, 2 (1953).
- GABLER, F.: Das Phasenkontrastverfahren und seine Anwendung in der Auflicht-Mikroskopie. — *Mikroskopie*, Wien, **7**, 43—54 (1952).
- GILLE, F.: Herstellung von Dünnschliffen und Anschliffen, insbesondere von wasserempfindlichen Proben. — *N. Jb. Min., Abt. A*, 277—287 (1952).
- GRASENICK, F.: Elektronenmikroskop. Methoden. — *Radex-Rdsch.* 226 (1956).
- HERITSCH, H., PAULITSCH, P.: Über einen Schriftgranit von Radegrund. — *TMPM.*, **IV**, 18—27 (1954).
- HERITSCH, H., BRANDENSTEIN, M.: Statistische Untersuchung über die Verteilung von Re- und Li-quarzen und Quarzwillingen an einigen österreichisch. Fundpunkten. — *TMPM*, **II**, 424 (1951).
- JASMUND, K.: Erfahrungen bei röntgenographischen Untersuchungen von Tonmineralen mit einer Guinier-Kamera. — *Geol. Föhr.*, **78**, 156—170 (1956).
- Eine Texturkamera z. schnellen Bestimmung von blättchenförmigen Tonmineralen. — „Die Naturwissenschaften“ **H. 12**, 275 (1956).
- INGERSON, E.: Transactions of American Geophysical Union. Why Petrofabrics? p. 635—652 (1944).
- KAEMMEL, TH.: Über einige Merkmale isotroper, fast isotroper / diffus geregelter und scheinbar isotroper Gefüge. — *Geol.*, **4**, S. 433—448 (1955).
- KLEBER, W.: Äquidensitometrie von Debey-Scherrer Diagrammen. — *Z. Krist.*, **108**, 316—319 (1956).
- KNOPE, B. E.: Fabric Changes in Yule Marble after Deformation in Compression. — *Amer. J.*, **247**, 433—569 (1949).
- HABERLANDT, H., KÖHLER, A.: Die Bedeutung der Fluoreszenz in der Mineralogie und Petrographie. — *Mikroskopie*, **1**, Wien, Sonderband, S. 102—118 (1949).
- KÖHLER, K.: Der Einfluß von Dehydratation und Polymorphie auf die thermisch bedingte Dilatation. — *N. Jb. Mh.*, 1955, 54—70 (1955).
- KRATKY, O.: Röntgengoniometer zur Texturbestimmung. — *Z. f. Krist.*, **72**, 529 (1930).

- LADURNER, J.: Zur Kenntnis von Korundgefügen. Achsenverteilungsanalyse an Naxos-Sumergel. — N. Jb. Min., Abh., **84**, 1—42 (1952).
- Die Rolle der (0001) d. Korunds in Gefügeregel versch. Vorkommen von Naxos. — N. Jb. Mh., **8**, 108 (1952).
- LEONHARDT, J.: Über röntgenogr. Struktur- und Gefügeuntersuchung. Ihre Anwendung auf die Kalkschiefer etc. — Z. Krist., Bd. 24 (1930).
- MARINOS, P. G.: Notes on the structure of Greek marbles. — Amer. J. Sci., **246**, 386 bis 389 (1948).
- MARTINEF, J. D.: Photometer method for determ. of quartz-grain orientation. — Bull. Geol. Soc. Amer., **66**, 12, Part 2, p. 1593 (1955).
- MILLIS, O.: Gefügediagramme in stereogr. Projektion. — TMFM, **54**, 336—338 (1942).
- Ein Nomogramm zur Lokalisierung von Mineralkörnern auf dem Universalstereolithisch. — Mikroskopie, **6**, Wien, 157—164 (1951).
- Einiges zur Geometrie der Lagekugelbesetzung. — TMFM, IV, 158 (1954).
- MINNER, H.: Die STARK'sche Methode zur Bestimmung des optischen Raumcharakters an körnigen Kristallen mittels Bereichskomparator. — SMFM, **32**, 348—350 (1952).
- NEFF, H.: Ein neues Maßrohrgoniometer für die Texturbestimmung an Blöcken. — Z. Metallkde **8**, 646—946 (1956).
- NEMEC, D.: Piezoelektrische Texturen in der Natur. — Geol., IV, 280—284 (1955).
- NEUWIRTH, F.: Röntgenuntersuchungen an stein. Opalen und Chalcedonen. — TMFM, III, 32—36 (1952).
- NICKEL, E., DONHOFF, L.: Gefügekonometrie als U-Tisch-Schuldmethode. — N. Jb. Geol. Paläont., Mh., **6**, 225—248 (1955).
- PAULITSCH, P.: Zweiaxige Kalotte und Gefügeregelung. — TMFM, II, 96—97 (1950).
- Die optische Achsenebene als Ebene der Def. im Einkorn und Gefüge von Kalott. — Carinthia, ANGEL — Festband (1956).
- PERKINS, E. L., McCONE, W. C.: Infrared microscopy. — Amer. Min., **35**, 130 (1950).
- PFEFFERKORN, G., WESTERMANN, H.: Elektronenmikroskop. Untersuchung d. Deformation von Kalkspat. — N. Jb. Mh., 1952, 97 (1952).
- PILLER, H.: Die Phasenkontrast-Mikroskopie etc. — Heidelberger Beitr. Min. u. Petr., **3**, 307—334 (1952).
- RADZEWSKI, H.: Tagungsbericht DMG Marburg 1955 (1956).
- RAMSAYER, H.: Achsenverteilungsanalysen an Quarztektoniten. — Aus dem Institut f. Min. u. Petr. Innsbruck. Bibliotheks-Nr. 304 (1941).
- REGLER, F.: Das Drehpulsierverfahren. — Raden Rdsch., 664—688 (1955).
- ROSENHUT, J. L., and SMITH, D. T.: The Directional Concentration of Optic Axes in Yale Marble. — A Comparison of the Results of Petrofabric Analysis and Linear Thermal Expansion. — Amer. J. Sci., **249**, 377—384 (1951).
- SALMANG, H.: Die Großstruktur gefalteter kernanscher Breccienmassen. — T. d. Z., **8**, 283 (1952).
- SANDER, B., SACHS, G.: Zur röntgenogr. Gefügeanalyse von Gesteinen. — Z. Krist., **75**, 550—571 (1930).
- SANDER, B.: Fortschr. d. Gefügek. d. Gesteine. (Anwendung, Ergök., Krist.). — Fortschr. Min., **18**, 110—170 (1934).
- Gefügekunde und ihre Anwendungen. — T. angew. Min., I, 285—312 (1939).
- Einführung i. d. Gefügekunde geol. Körper. II. Krongefüge. (1950).
- Innsbrucker Institutsarbeiten seit 1940. — Geol. Rdsch., **39**, 122—181 (1951).
- Anwendungen und neuere Probleme der Gefügekunde. — Acta Geol. Alp.-Contib. d. Min., Petr. e Geol. Bologna No. 4, Conf. d. Petr., 25—42 (1952).
- SANDER, B., KASTNER, D., LADURNER, J.: Zur Korrektur des Schmittreffektes in Gefügediagrammen heterometrischer Körner. — Sitzber. Ostr. Akad. Wiss., math. naturw. Kl. Abt. I, **163**, 401—424 (1954).



- SANDER, B.: Vorläufige Mitteilung zur Typisierung von Korngestalten aus ihren Schnitten im Kugelschnitt durch das Gefüge. — Anz. math.-naturw. Kl. Österr. Akad. Wiss., **11**, 197—202 (1955).
- Zur Bestimmung symmetrologischer Typen der Gefügeelemente im Kugelschnitt durch das Gefüge. — *TMPM*, **VI**, S. 141 (1955).
- SCHACHNER-KORN, D.: Im Lehrbuch d. Erzmikroskopie von SCHNEIDERHÖHN, H. & RAMDOHR, P. (1934).
- *Fiat Review of German Science*, 9—15 (1948).
- SCHMIDT, W.: Zur Arbeit O. MELLIS: Gefügediagramme in stereogr. Proj. — *Zbl. Min. A*, 184—187 (1942).
- SCHNEIDERHÖHN, H.: Erzmikroskop. Praktikum. — Schweizerbart, Stuttgart, (1952).
- SCHÜLLER, I.: AVA von Kalzit. — *Verh. geol. B. A, Wien* (1955).
- SCHULTING, L., SPIER, H. L., WAGT, A. J.: v. D. Der Verschleiß von Diamantziehsteinen. — *Phil. Techn. Rdsch.*, **16**, 79—86 (1954).
- SCHUMANN, H.: Die drehkonoskopische Methode und ihre Anwendung in Streupräparaten. — *Z. dtsh. geol. Ges.*, **103**, 400—404 (1951).
- Ein neues Polarisationsmikroskop mit spezieller Eignung zur Drehkonoskopie. — *Mikroskopie*, **10**, Heft 1/2, 1—5 (1955).
- Orthoskopische und konoskopische Betrachtungsweise im Universaldrehtisch. — *Mikroskopie*, **6**, Wien, 104—108 (1951).
- SPÄTH, W.: Kristallhärte — Gefügefestigkeit — Dauerwechsellärte. — *Radex Rdsch.*, 25—30 (1954).
- STRENN, H.: Vortrag auf der Staubtagung des VDI in Duisburg (1950).
- TERTSCH, H.: Anisotropie-Erscheinungen bei der Mikrohärteprüfung nach der Vickers-Methode. — *Radex Rdsch.*, 194—201 (1950).
- VADILLO, P. S.: Struktur des Flußeisens. — *Priroda (russ.)*, **40**, Nr. 3, 52—53 (1951).
- WASSERMANN, G., WIEWIORSKY, J.: Über ein Geiger-Zählrohr-Goniometer nach dem Seemann-Bohlin-Prinzip. — *Z. Metallkde*, **44**, 567—570 (1953).
-



# MECHANIK DER ERDE

Elemente und Studien zur tektonischen Erdgeschichte  
von

**Dr. Richard A. Sonder · Olten, Schweiz**

1956 · VII, 291 Seiten · Seitengröße: 16×24 cm · Mit 91 Abbildungen u. 18 Tabellen im Text und auf 11 Beilagen · In Buckram-Leinen gebunden DM 42.—

Seit vielen Jahren hat sich Dr. SONDER mit den geotektonischen Problemen befaßt und dabei das Ziel verfolgt, das theoretische Verständnis für die großartigen mechanischen Prozesse zu schaffen, die sich in der Erdgeschichte offenbaren. Wohl fehlte es nicht an geotektonischen Hypothesen, aber eine umfassende mechanisch theoretische Synthese des rekonstruierbaren Gesamtbildes stand noch aus.

In seinem Werk „Mechanik der Erde“ legt der Verfasser die bedeutsamen Ergebnisse seiner intensiven Studien nieder. Das Buch wird nicht nur den Geologen, Geophysikern und Geographen viel Neues zu bieten haben, sondern auch allen denjenigen wertvoll sein, die an einer zusammenfassenden Darstellung und Deutung der Kräfte interessiert sind, die im Laufe der Erdgeschichte wirksam wurden.

*Ein ausführlicher Prospekt mit Inhaltsübersicht steht gerne zur Verfügung.*

## *Tafeln zum Bestimmen der Minerale nach äußeren Kennzeichen*

mit drei Hilfstafeln: Morphologische Kennzeichen, Chemische Kennzeichen  
Mikroskopisch-optische Kennzeichen von

**Prof. Dr. H. v. Philipsborn**

Kustos am Museum des Mineralogisch-Petrolog. Instituts der  
Universität Bonn

XXVII, 244 Seiten, Format 26,5×19 cm. — Mit 289 Kristallbildern auf  
10 Tafeln und 1 Textabbildung - 1953 - In Leinen gebunden DM 17.—

Alle modernen Ansprüche, die an ein solches Buch gestellt werden müssen, erfüllt dieses Werk von H. v. Philipsborn, 1929–1945 Inhaber des Lehrstuhls für Mineralogie der Bergakademie Freiberg. Die Gliederung erfolgte sehr zweckmäßig in die Haupttafeln und in 3 Hilfstafeln.

Eine ausführliche Anleitung, geschrieben aus den reichen Erfahrungen des Verfassers in Bestimmungsübungen, wird es auch dem zunächst Ungeübten ermöglichen, mit Hilfe der Tabellen ein sicherer Mineralbestimmer zu werden. Die vor den Haupttafeln angefügte „Terminologie in 5 Sprachen“ will dem, der die deutsche Sprache nicht beherrscht und die Tafeln zur Hand nimmt, gute Dienste leisten.

Das v. Philipsbornsche Werk dürfte nicht nur für die Ausbildung der Mineralogen und Geologen, der Berg- und Hüttenleute von großem Wert sein, sondern sich auch in der Hand des Praktikers als ein gern benutztes zuverlässiges Nachschlagewerk bewähren.

Ein ausführlicher Prospekt mit Inhaltsübersicht und Textproben  
wird auf Wunsch gerne kostenlos abgegeben.



## **Das Steinkohlengebirge südlich Essen**

Ein geologischer Führer

VON

**DR. R. TEICHMÜLLER, KREFELD**

Amt für Bodenforschung

*16 Seiten, Format 10 × 21 cm. Mit 28 Abbildungen und 2 losen Beilagen (Profiltafel und Geologische Karte). 1955. — Geheftet DM 2.—*

„Der kleine geologische Führer behandelt mit knappem, aber inhaltsreichem Text das Gebiet zwischen Essen und Velbert, d. h. einen Ausschnitt des Ruhrkarbons mit dem südlich anschließenden Rand des Rheinischen Schiefergebirges (Mittel- und Oberdevon). Vorbildlich ist die Anlage des Heftchens: auf der linken Seite klare und übersichtliche Skizzen der wichtigsten Aufschlüsse und Profile, rechts der Text, wobei die einzelnen Aufschlüsse nummeriert sind; dadurch ist sofort ein Vergleich mit den Abbildungen, aber auch die Lagebestimmung auf einem Übersichtskärtchen möglich. Beigefügt sind eine Karte des enggefalteten Steinkohlengebirges (dargestellt an der Karbonoberfläche) südlich Essen (verkleinerter Ausschnitt der Karte 1: 10 000 des Amtes für Bodenforschung, Hannover 1955) und eine Profiltafel dazu, beides bearbeitet durch R. TEICHMÜLLER und P. MICHAU. Der preiswerte Führer wird den Fachgeologen ebenso wie den geologisch interessierten Wanderern eine zuverlässige Hilfe bei Exkursionen sein.“

M. SCHWARZBACH in Neues Jb. Geol. Paläontol., Mh. 4/5, 1955.

## **Die Lochkartenverfahren**

*in Forschung und Dokumentation  
mit besonderer Berücksichtigung der Biologie*

VON

**Dr. MARTIN SCHEELE**

Limnologische Flußstation Freudenthal

Außenstelle der Hydrobiologischen Anstalt der Max-Planck-Gesellschaft

VIII, 114 Seiten. Buchgröße 25 × 17,5 cm. Mit 32 Abbildungen  
1954. In Leinen-Einband DM 12.80

Jeder biologisch orientierte Wissenschaftler, ob Mediziner, Zoologe, Botaniker oder Limnologe, sollte sich ernstlich mit der Anwendung der Lochkartenverfahren auf seinem Arbeits- und Forschungsgebiet befassen. Er wird in diesen Methoden vermutlich sehr bald eine beachtliche Hilfe und Entlastung bei seiner Arbeit finden.

Schon das Vorwort und das Inhaltsverzeichnis des SCHEELESchen Buches dürften zeigen, daß es lohnend ist, sich mit diesen Fragen zu beschäftigen. Das Buch hat aber auch über den Bereich der Biologie hinaus für *alle* Interesse, die geistig tätig sind, einerlei, auf welchen Gebieten es sei und ob die *Forschung* oder die *Dokumentation* (z. B. bei Bibliothekaren) mehr im Vordergrund steht.

*Ein ausführlicher Prospekt mit Inhaltsangabe steht auf Verlangen gerne zur Verfügung.*









## DATE DUE

DEMCO 38-297